

# **Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren: Einfluss des Trägermaterials und der Katalysatorvorbehandlung auf die Aktivität und Selektivität**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Claudia Ernestine Volckmar  
aus Marburg

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Referenten:                 | Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus |
| Korreferent:                | Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel           |
| Tag der Einreichung:        | 02.06.2009                             |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 27.07.2009                             |

Darmstadt 2009

**für meinen Vater**

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis Dezember 2008 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

## Publikationen

M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F. C. Jentoft, J. Kröhnert, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus:

"Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures"

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3559-3569.

M. Bron, D. Teschner, U. Wild, B. Steinhauer, A. Knop-Gericke, C. Volckmar, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus:

"Oxygen induced activation of silica supported silver in acrolein hydrogenation"

*Appl. Catal. A: General*, **2008**, 341(1-2), 127-132.

C. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus:

"Influence of the support composition on the hydrogenation of acrolein over Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts"

*J. Catal.*, **2009**, 261, 1-8.

## Poster-Präsentationen

C. Volckmar, M. Bron, P. Claus:

"Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren: Einfluss der Acidität des Trägermaterials"

*40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14.-16. März **2007**, Weimar, P62 S. 207.

J. Hohmeyer, M. Bron, E. Kondratenko, J. Kröhnert, C. Volckmar, F. C. Jentoft, P. Claus, R. Schlögl:

"Wasserstoffaktivierung an Ag-Trägerkatalysatoren - Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung"

*40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14.-16. März **2007**, Weimar, P161, S. 391.

C. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus:

"Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren: Einfluss des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Anteils auf Acidität und katalytische Eigenschaften in der Hydrierung von Acrolein"

*41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27.-29. Februar **2008**, Weimar, P10, S. 115.

J. Hohmeyer, E. Kondratenko, J. Kröhnert, C. Volckmar, M. Bron, F.C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus:

"Activation of hydrogen on silver catalysts"

*41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 27.-29. Februar **2008**, Weimar, P45, S. 178.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen dafür danken, die mich in der Zeit meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus, dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat in seiner Arbeitsgruppe diese Promotion durchführen zu können. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die hilfreichen Besprechungen und Anregungen bedanken, die ich von ihm während dieser Zeit bekommen habe und die mich dabei unterstützt haben diese Arbeit erfolgreich durchführen zu können.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Michael Bron, der mir geholfen hat mich in die Thematik einzuarbeiten. Ebenso möchte ich ihm für die hilfreichen Diskussionen danken, die wir zu Beginn und Ende meiner Promotion hatten und die für mich ebenfalls sehr hilfreich waren, um diese Arbeit fertig stellen zu können.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat Korreferent für meine Arbeit zu sein.

Dem Fritz-Haber-Institut, Berlin möchte ich für die Durchführung der hochauflösenden TEM-Untersuchungen durch Thomas W. Hansen danken. Ebenso danke ich dem Leibniz-Institut für Katalyse, Berlin sehr für die Durchführungen der ICP-Untersuchungen sowie für die Katalysatorcharakterisierung mittels Pyridin-IR-Spektroskopie und  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen durch Frau Dr. Ursula Bentrup.

Einen weiteren ganz besonderen Dank möchte ich an Martin Lucas und Marcus Bonifer richten, die mir im Bereich der Reaktortechnik und der Computertechnik eine sehr große Hilfe waren. Ihr umfangreiches Wissen auf diesen Gebieten war von unschätzbarem Wert. Ich habe wirklich viel von Euch gelernt. Des Weiteren danke ich Florian Klasovsky und Margarethe Klimczak dafür, dass sie so besonders gute und repräsentative TEM-Analysen durchgeführt haben, die eine sehr gute Auswertung und Bestimmung der Partikelgrößen möglich gemacht haben. Ebenso möchte ich mich bei Björn Schichtel und Kerstin Lehnert für die BET-Messungen

bedanken. Und ganz besonders danke ich auch unserer ehemaligen Sekretärin Gisela Schaffert, auf die man immer zählen kann und die immer alles im Überblick behält.

Ich möchte auch Christina Mennemann danken für die netten und sehr hilfreichen Gespräche in unserem „Frauenzimmer“. Dank ihres guten Beispiels ließ meine Motivation nie nach. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Claus, die dazu beigetragen haben, dass immer eine gute Arbeitsatmosphäre herrschte und ganz besonders für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung jedes Einzelnen. Es hat immer Spaß gemacht mit Euch zu arbeiten.

Ein sehr großer Dank geht an meine Familie, Paul-Heinz und Heidrun Volckmar, Karoline und David Harrison, sowie deren Kinder Sarah und Ryan Harrison und natürlich auch dem kleinen Geschwisterchen, dass im September Teil unserer Familie sein wird. Sie haben mich immer auf meinem Weg begleitet und unterstützt. Ohne Euch wäre ich nie soweit gekommen, ich bin froh eine Familie wie Euch zu haben. Besonderen Dank möchte ich dabei an meinen Vater richten, der dies leider nicht mehr miterleben kann und dem ich aus diesem Grund diese Arbeit widmen möchte.

Des Weiteren möchte ich mich sehr bei Ralf Krier dafür bedanken, dass er mich während meiner Promotion immer motiviert, unterstützt und bestärkt hat. Mit Deinem Zuspruch, mit dem Du mich immer wieder aufgebaut hast, warst Du und auch Deine Familie mir in dieser Zeit eine sehr, sehr große Unterstützung, die ich nicht hätte missen wollen.

Abschließend möchte ich noch der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit danken.

# INHALTSVERZEICHNIS

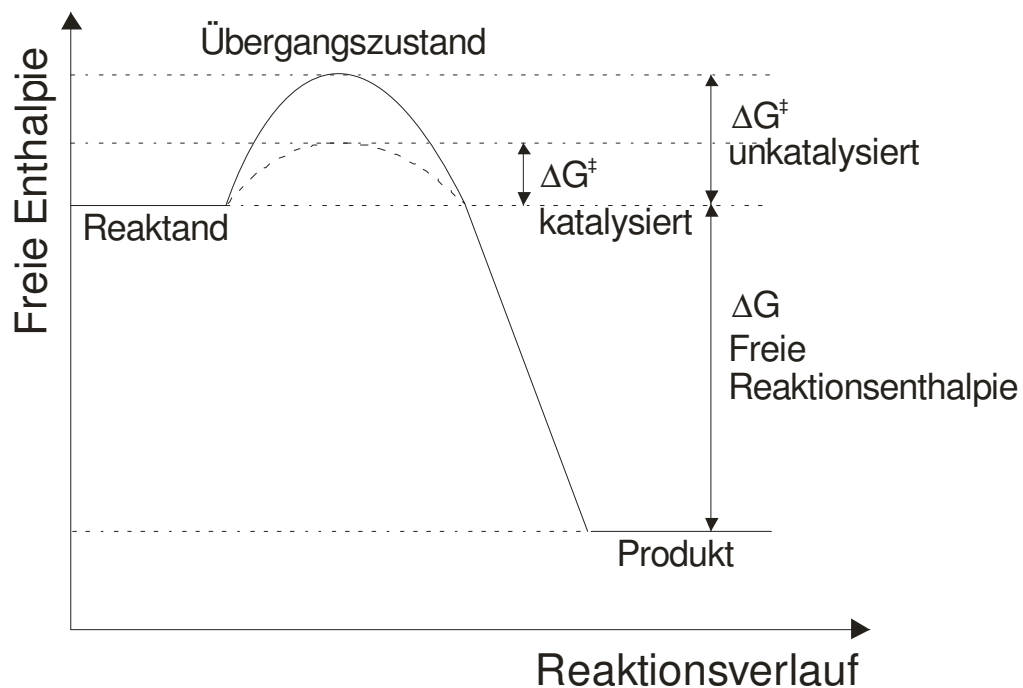
|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>1.</b> | <b>EINLEITUNG.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2.</b> | <b>STAND WISSENSCHAFT UND TECHNIK.....</b>                             | <b>6</b>  |
| 2.1       | SELEKTIVE HYDRIERUNG VON $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDEN ..... | 6         |
| 2.1.1     | Definitionen .....   | 6         |
| 2.1.2     | Reaktionsmechanismus.....  | 6         |
| 2.1.3     | Adsorptionsgeometrie.....  | 9         |
| 2.1.4     | Flüssigphasenhydrierung.....   | 15        |
| 2.1.5     | SMSI-Effekt.....   | 16        |
| 2.1.6     | Bimetallische Katalysatoren.....                                       | 19        |
| 2.2       | INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON ALLYLALKOHOL .....                        | 21        |
| 2.3       | SELEKTIVE HYDRIERUNG VON ACROLEIN .....                                | 23        |
| 2.3.1     | Einsatz von Silber in der Hydrierung .....                             | 25        |
| 2.3.2     | Silber-Nanopartikel .....  | 26        |
| 2.3.3     | Bimetallische Katalysatoren.....                                       | 27        |
| 2.3.4     | Adsorptionsgeometrie von Acrolein .....                                | 29        |
| 2.4       | EINFLUSS DER ACIDITÄT DES TRÄGERMATERIALS AUF HYDRIERREAKTIONEN .....  | 31        |
| 2.5       | SUBSURFACE-SAUERSTOFF .....  | 35        |
| 2.5.1     | Bedeutung für die Katalyse.....  | 35        |
| 2.5.2     | Sauerstoffspezies .....  | 36        |
| 2.5.3     | Steigerung der $O_2$ -Kapazität.....                                   | 37        |
| 2.5.4     | Facettierung der Silberoberfläche durch Sauerstoff.....                | 38        |
| 2.5.5     | Einfluss auf Aktivität.....  | 40        |
| 2.5.6     | Einfluss auf die Aktivierung von Wasserstoff.....                      | 40        |
| <b>3.</b> | <b>AUFGABENSTELLUNG.....</b>   | <b>42</b> |
| <b>4.</b> | <b>EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG .....</b>                               | <b>44</b> |
| 4.1       | HERSTELLUNG DER KATALYSATOREN .....                                    | 44        |
| 4.1.1     | Präparation der $20Ag/SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysatoren .....              | 44        |
| 4.1.2     | Präparation der $5Ag/SiO_2-IW$ -Katalysatoren .....                    | 45        |
| 4.2       | CHARAKTERISIERUNG DER KATALYSATOREN.....                               | 46        |
| 4.2.1     | Transmissionselektronenmikroskopie.....                                | 46        |
| 4.2.2     | BET-Oberflächen .....  | 46        |
| 4.2.3     | Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie.....     | 47        |
| 4.2.4     | Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin .....                   | 47        |
| 4.2.5     | Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak .....                  | 48        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.3       | KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN .....   | 49         |
| 4.3.1     | Aufbau der Versuchsanlage .....   | 49         |
| 4.3.2     | Durchführung von katalytischen Untersuchungen .....   | 51         |
| 4.3.3     | Durchführung von kinetischen Untersuchungen .....   | 52         |
| <b>5.</b> | <b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>  | <b>53</b>  |
| 5.1       | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P-KATALYSATOREN: EINFLUSS DER TRÄGERACIDITÄT ..... | 53         |
| 5.1.1     | TEM-Untersuchungen .....  | 53         |
| 5.1.2     | BET-Untersuchungen .....  | 57         |
| 5.1.3     | Temperaturprogrammierte Desorption von NH <sub>3</sub> .....  | 58         |
| 5.1.4     | Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin .....  | 59         |
| 5.1.5     | Hydrierung von Acrolein an 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P .....                 | 61         |
| 5.1.6     | Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P .....             | 65         |
| 5.1.7     | Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P .....           | 67         |
| 5.1.8     | Diskussion der Ergebnisse aus Charakterisierung und Katalyse .....  | 68         |
| 5.2       | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW-KATALYSATOREN: EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG .....                                  | 74         |
| 5.2.1     | Charakterisierung der 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW-Katalysatoren .....  | 74         |
| 5.2.2     | Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW-Katalysatoren .....                                   | 77         |
| 5.2.3     | Ermittlung einer Selektivitäts-Umsatz-Kurve .....   | 80         |
| 5.2.4     | Hydrierung von Allylalkohol an 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW .....   | 82         |
| 5.2.5     | Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW .....   | 84         |
| 5.2.6     | Formalkinetik der Acroleinhydrierung an 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 .....                          | 85         |
| 5.2.7     | Lagerung von 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW-Katalysatoren an Luft .....   | 89         |
| 5.2.8     | Diskussion der Ergebnisse zum Einfluss der Vorbehandlung .....  | 90         |
| <b>6.</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>7.</b> | <b>ANHANG .....</b>   | <b>101</b> |
| 7.1       | EINFLUSS DER LANGZEITLAGERUNG UND VORBEHANDLUNG MIT SAUERSTOFF ..   | 101        |
| 7.2       | BERECHNUNG DER UMSATZHÄUFIGKEITEN (TURNOVER FREQUENCY, TOF) .....   | 104        |
| 7.3       | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....   | 105        |
| 7.4       | DATENSÄTZE DER 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KATALYSATOREN .....                 | 108        |
| 7.5       | DATENSÄTZE DER 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW-KATALYSATOREN .....   | 133        |
| 7.6       | DATENSÄTZE DER 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW-KATALYSATOREN .....   | 150        |
| <b>8.</b> | <b>LITERATUR .....</b>  | <b>153</b> |



## 1. Einleitung

Ein Katalysator, der in einer Reaktion eingesetzt wird, ist in der Lage die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion zu beschleunigen, ohne dabei verbraucht oder verändert zu werden. Dabei werden die freien Aktivierungsenthalpien der Hin- und Rückreaktion,  $\Delta G^{\ddagger, \text{hin}}$  und  $\Delta G^{\ddagger, \text{rück}}$ , um den gleichen Betrag herabgesetzt. Demgemäß erhöhen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten in beide Richtungen um den gleichen Faktor ( $K = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}}$ ). Der Anfangs- und der Endzustand der Reaktion bleiben dabei unverändert.



**Abbildung 1:** Energiediagramm einer katalysierten Reaktion: Die Aktivierungsenthalpie wird in Anwesenheit eines Katalysators gesenkt. Die freie Reaktionsenthalpie bleibt dabei unverändert.

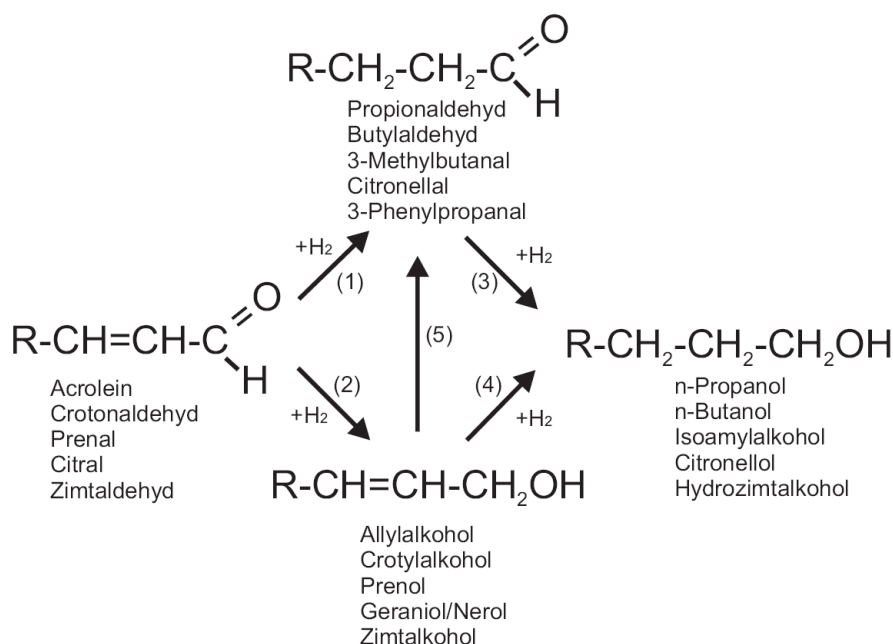
Reaktionen, die thermodynamisch nicht möglich sind, können auch durch einen Katalysator nicht ausgelöst werden. Im Verlauf einer Reaktion wird der Reaktand in einen Übergangszustand gezwungen, der energetisch über dem Energieniveau des Reaktanden liegt. Hierzu ist das Überwinden einer entsprechenden Aktivierungsenergie notwendig. In Anwesenheit eines Katalysators reicht dann ein geringerer Energiebetrag zum Erreichen des Übergangszustandes aus.

Über 80-90 % der chemisch-technischen Prozesse werden mit der Hilfe von Katalysatoren durchgeführt.<sup>1</sup> Ein Großteil davon ist heterogen katalysiert, das bedeutet, Gas- und Flüssigphasenreaktionen werden in Gegenwart von festen Katalysatoren umgesetzt. Dabei werden die Edukte an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und dadurch in einen reaktionsfähigeren Zustand gebracht, der zu einem schnelleren Ablauf der Reaktion führt. Bei der Adsorption darf es nicht zu einer festen chemischen Oberflächenbindung kommen, da eine Desorption der Produkte möglichst leicht geschehen sollte. Aus diesem Grund sind auch für jede Reaktion spezifische Katalysatoren notwendig, um diese Kriterien zu erfüllen.<sup>2</sup>

Die chemische Natur des Katalysators, und damit sein katalytisches Verhalten, kann durch mehrere Effekte bestimmt werden: die Beschaffenheit der Metallkomponente, die Anwesenheit eines Zweitmetalls, die Metallpartikelgröße, Metall-Träger-Wechselwirkungen, elektronenziehende und –schiebende Effekte verursacht durch Liganden oder das Trägermaterial, etc. Diese lassen sich durch die Vorbehandlungen in verschiedenen Atmosphären, durch die Präparation sowie durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Einen Zusammenhang zwischen der strukturellen Beschaffenheit und dem katalytischen Verhalten herzustellen, gestaltet sich oft schwierig. Die meisten analytischen Methoden, die zur Charakterisierung der Katalysatoroberfläche angewendet werden, besitzen den Nachteil, dass sie meist nur an idealisierten Systemen, wie geordneten Oberflächen von Einkristallen, im Vakuum oder nur bei sehr niedrigem Druck durchgeführt werden können. Ein realer Katalysator besteht jedoch aus einer komplexen Oberfläche und wird in industriellen Reaktionen häufig bei hohem Druck eingesetzt. Reale katalytische Bedingungen sind somit weit von den standardisierten Bedingungen der Oberflächenanalyse entfernt und es stellt sich die Frage, ob eine Übertragung der Ergebnisse aus der Charakterisierung auf reale Systeme möglich ist. Das Überwinden dieser Material- und Drucklücke stellt daher eine große Herausforderung für die Erforschung realer Oberflächen dar. Am Beispiel der heterogen katalysierten Gasphasenhydrierung von Propenal (Trivialname: Acrolein) an Silberkatalysatoren wurde bereits durch geeignete Experimente versucht, diese Material- und Drucklücke zu schließen.<sup>3,4</sup>

*Hydrierung von Acrolein*

Die industrielle Herstellung von ungesättigten Alkoholen durch die selektive Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ist von steigender Relevanz, insbesondere für die Herstellung von Feinchemikalien, Parfüms und pharmazeutischen Zwischenprodukten.<sup>5</sup> Aus diesem Grund besteht ein großes Interesse an diesen Reaktionen für die Katalysatorforschung, denn durch eine genaue Kenntnis der Katalysatoreigenschaften und deren Einfluss auf die Reaktion ist ein gezieltes Katalysatordesign möglich. Das Reaktionsschema der Hydrierung ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2: Reaktionsschema der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden.**

Besonders die Hydrierung der Carbonylgruppe des einfachsten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds, Acrolein, stellt aufgrund der fehlenden Substituenten an der C=C-Doppelbindung die größte Herausforderung dar. Hinzu kommt, dass die C=C-Doppelbindung im Vergleich zur Carbonylgruppe des Acroleins eine um  $-35 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringere freie Reaktionsenthalpie besitzt. In Gegenwart von Gruppe-VIII-Metall-Katalysatoren auf oxidischen Trägermaterialien wird aus diesem Grund bevorzugt die C=C-Doppelbindung hydriert. Dadurch wird vor allem der gesättigte Aldehyd, Propionaldehyd, gebildet. Der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkohol, Allylkohol, entsteht dabei nur in kleinen Mengen. So ergab die Hydrierung von Acrolein an herkömmlichen Hydrierkatalysatoren, wie Pt, Ru und Ni nur eine Selektivität zu Allylkohol von etwa 2 %.<sup>6,7,8,9</sup>

### *Silber als Hydrierkatalysator*

Eine Optimierung des Umsatzes und der Selektivität ist durch die Wahl eines geeigneten Katalysators möglich, der zum einen hauptsächlich die Carbonylgruppe hydriert und zum anderen die Weiterreaktion zum gesättigten Alkohol verhindert. Silberkatalysatoren auf oxidischen Trägern, die eher als Oxidationskatalysatoren für z. B. Ethylenepoxidierung<sup>10,11</sup> bekannt sind, haben gezeigt, dass sie auch für die Hydrierung geeignet sind. Die Verwendung von Silberkatalysatoren führte zu einer Selektivität zu Allylalkohol von fast 50 %.<sup>4</sup> Im Fall eines bimetalischen Ag-In-Katalysators wurde sogar eine Selektivität von etwa 75 % erreicht.<sup>12</sup> Damit kann die Hydrierung von Acrolein in diesem Fall als klassische Parallelreaktion betrachtet werden, da die Hydrierung der C=C-Doppelbindung durch Silber weitestgehend unterdrückt wird.<sup>13</sup> Außerdem ist bekannt, dass Silber in Form von Nanopartikeln in der Lage ist, H<sub>2</sub> dissoziativ zu adsorbieren und damit für die Hydrierung zu aktivieren.<sup>4,14,15</sup>

Ausführliche Arbeiten unserer Gruppe<sup>4,16</sup> beschäftigten sich bereits mit der Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren. Dabei wurden unter anderem die Reaktionsbedingungen,<sup>16</sup> die Struktur<sup>3,4,7</sup> und der Grad der Reduktion der Metallkomponente<sup>7</sup> sowie der Einfluss von starken Metall-Träger-Wechselwirkungen<sup>17,18</sup> untersucht. Weitere Einflussfaktoren, wie die Metallpartikelgröße, das Trägermaterial und die H<sub>2</sub>-Aktivierung an Silber, waren ebenfalls von Interesse in diesen Untersuchungen. Der Einfluss der Silberoberflächenbeschaffenheit konnte jedoch noch nicht ausreichend erforscht werden.

### *Einfluss Trägermaterial*

Aus bisherigen Untersuchungen ging hervor, dass die Selektivität der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden durch starke Metall-Träger-Wechselwirkungen<sup>17,18</sup> beeinflusst werden kann. Dies zeigte sich besonders im Fall von Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren. Dabei wurden die Silberpartikel zum Teil mit partiell reduziertem Trägermaterial (TiO<sub>2-x</sub>) bedeckt und es wurde eine verbesserte Selektivität zu Allylalkohol beobachtet.<sup>18</sup> Es wird angenommen, dass solche oxidischen Gruppen Lewis-acide Plätze darstellen, an denen die Carbonylgruppe über das Sauerstoffatom koordiniert wird. Dies wiederum führt dann zu einer Aktivierung der

Carbonylgruppe für die Hydrierung. So konnte für die Hydrierung von Crotonaldehyd an Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren eine Selektivität zum ungesättigten Alkohol von > 50 % erzielt werden.<sup>19</sup> Bezugnehmend auf diese Untersuchungen war es Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Acidität auf die Hydrierung von Acrolein zu untersuchen.

### *Einfluss Subsurface-Sauerstoff*

Bei Ag-Katalysatoren spielt der Grad der Reduktion des Silbers ebenfalls eine Rolle, da dieser die Aktivität sowie die Selektivität der Acroleinhydrierung beeinflussen kann.<sup>7</sup> Neuere Arbeiten von Rösch et al.<sup>20,21,22</sup> konnten zeigen, dass die Anwesenheit von Sauerstoff oben auf Ag(111)-Oberflächen oder als Subsurface-Sauerstoff direkt unterhalb der Oberfläche die Aktivierung von Wasserstoff erleichtert. Des Weiteren ist bekannt, dass verschiedene Sauerstoffspezies in die Oberfläche von Silber eindringen können und selbst unter reduktiven Bedingungen dort bestehen bleiben.<sup>23,24</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse war es auch Gegenstand dieser Arbeit, den Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf die Aktivität und die Selektivität in der Acroleinhydrierung näher zu untersuchen.

## **2. Stand Wissenschaft und Technik**

### **2.1 *Selektive Hydrierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden***

#### **2.1.1 Definitionen**

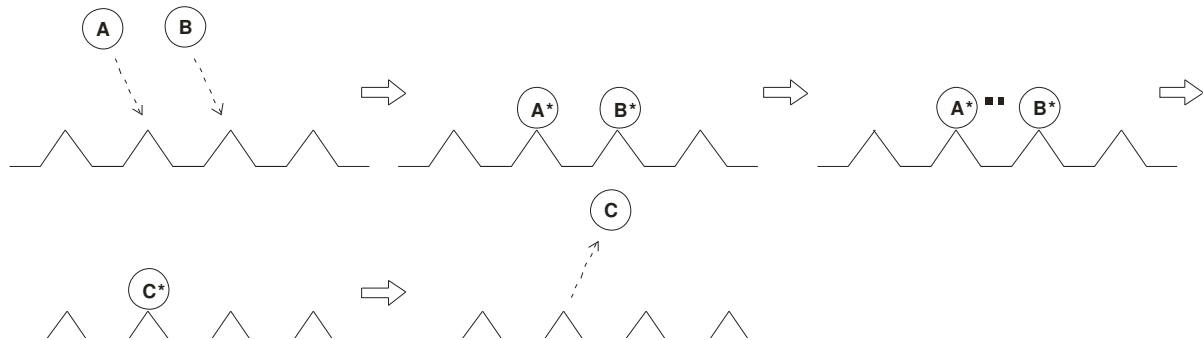
Organische Verbindungen enthalten meist mehrere funktionelle Gruppen, die in unterschiedlicher Weise reagieren können. Diese funktionellen Gruppen können in Parallel- und Folgereaktionen gleichzeitig oder auch nacheinander reagieren. Der Einsatz eines Katalysators in diesen Reaktionen dient dazu, einen Reaktionspfad bevorzugt zu katalysieren. Ziel dabei ist es, die Selektivität und die Ausbeute eines Produktes zu erhöhen und die Bildung an Neben- und Folgeprodukten zu minimieren. Die Selektivität einer chemischen Reaktion gibt an, welcher Anteil des insgesamt umgesetzten Eduktes in das gewünschte Zielprodukt umgesetzt wurde. Reaktionen bei denen verschiedene Produkte entstehen können, werden auch als chemo-, stereo- und regioselektiv bezeichnet.<sup>25</sup>

Eine chemoselektive Reaktion liegt dann vor, wenn ein Molekül verschiedene funktionelle Gruppen besitzt, von denen nur eine bevorzugt mit einem anderen Reaktanden reagiert, d.h. die Chemoselektivität bestimmt, welche funktionelle Gruppe reagieren wird. Liegt ein Stereoisomer als Edukt vor (eine Verbindung, die in unterschiedlichen räumlichen Strukturen auftreten kann, aber die gleiche Summenformel und Konstitution besitzt) und wird bevorzugt eines von mehreren möglichen Stereoisomeren des Produktes gebildet, so spricht man von einer stereoselektiven Reaktion. Enthält ein Molekül gleichartige funktionelle Gruppen, z.B. konjugierte Systeme von Doppelbindungen, von denen nur eine bevorzugt reagiert, dann bezeichnet man eine solche Reaktion als regioselektiv. Der Begriff „regioselektiv“ kann auch für die in dieser Arbeit untersuchten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde angewandt werden.<sup>26</sup>

#### **2.1.2 Reaktionsmechanismus**

Die regioselektive Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen wird in der heterogenen Katalyse meist an geträgerten Katalysatoren durchgeführt. Hauptsächlich werden Metalle der Gruppe-VIII des Periodensystems verwendet, die auf Graphit oder Oxiden aufgebracht sind. Es wird angenommen, dass diese

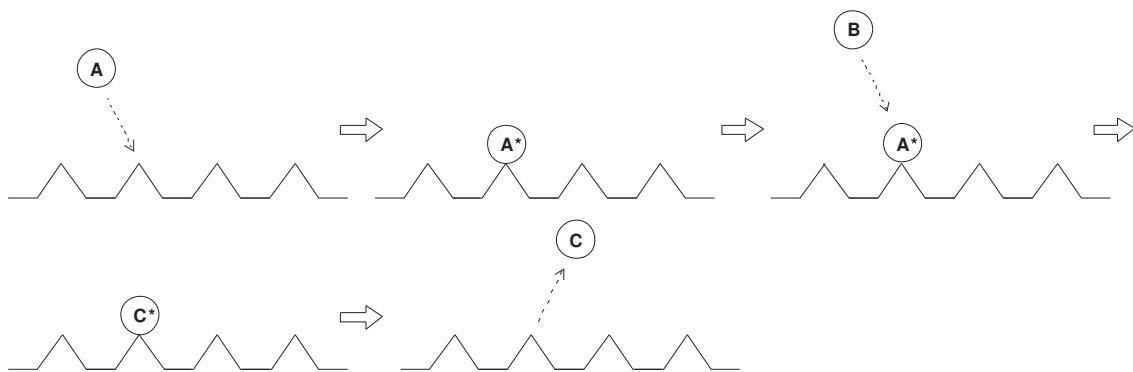
Reaktionen meist nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus<sup>27</sup> verlaufen, wie es auch für Ethylen der Fall ist.<sup>28,29</sup> Dabei werden beide Reaktanden aus der Gasphase an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die adsorbierten Spezies reagieren dann miteinander zu den Produkten, die dann wiederum von der Oberfläche desorbieren können.



**Abbildung 3: Schema des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.**

Im Fall der Hydrierung von Acrolein an Pt(111)-Oberflächen konnte mit Hilfe von DFT-Berechnungen gezeigt werden, dass die Hydrierung der C=C-Doppelbindung nach diesem Mechanismus ohne die Beteiligung von Vorstufen verläuft.<sup>30,31</sup>

Die Hydrierung der Carbonylgruppe dagegen verläuft nach Loffreda et al.<sup>30</sup> nach einer Kombination des Langmuir-Hinshelwood- und Rideal-Eley-Mechanismus. Im letzteren Fall wird nur ein Reaktand an der Oberfläche adsorbiert, der dann mit dem anderen Reaktanden aus der Gasphase zum Produkt reagiert, das anschließend desorbiert.

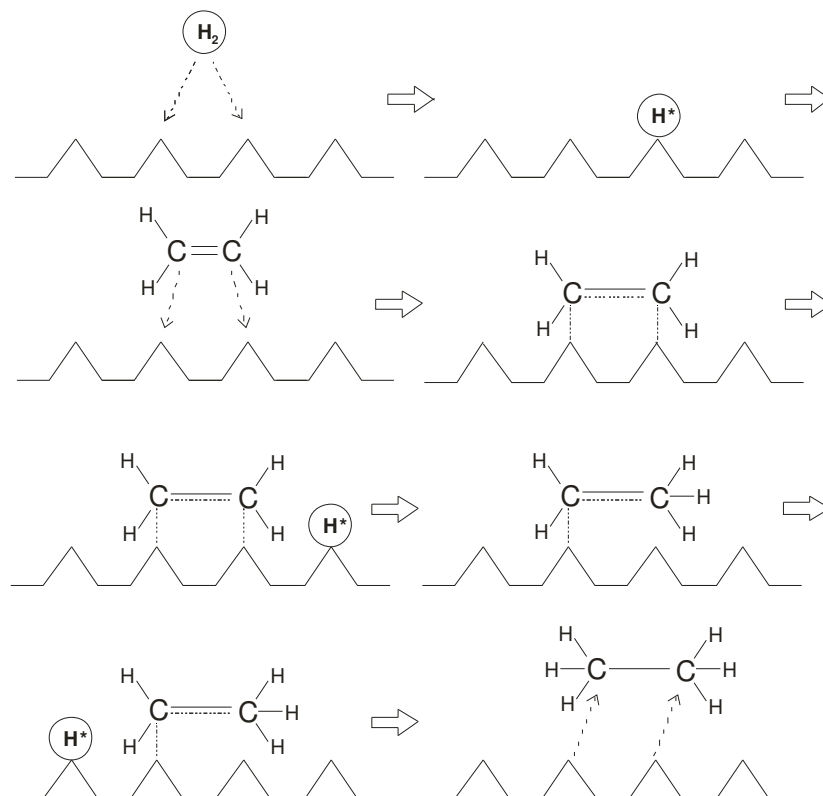


**Abbildung 4: Schema des Rideal-Eley-Mechanismus.**

Der Angriff von Wasserstoff auf das Sauerstoffatom der CHO-Gruppe des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds führt zunächst zu einer Verlagerung der CHO-Gruppe des Moleküls von der Metalloberfläche weg. Gleichzeitig findet die Diffusion eines Wasserstoffatoms statt, das sich aus einer Senke auf eine top-Position bewegt.

Dadurch wird der Angriff des Wasserstoffs auf das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe erleichtert. Der Wasserstoff bildet dann eine Brücke zwischen dem Metall und dem nicht an die Oberfläche koordinierten Teil des Substrates.

Für die Hydrierung von Acrolein<sup>4</sup> zur Bildung von ungesättigten Alkoholen und gesättigten Aldehyden und für die Isomerisierung von Linolsäure in Gegenwart von Wasserstoff zu konjugierten Linolsäuren (CLA's)<sup>32,33</sup> wurde ein Horiuti-Polanyi-Mechanismus angenommen.<sup>26</sup>



**Abbildung 5: Schema des Horiuti-Polanyi-Mechanismus am Beispiel von Ethen.**

Die Hydrierung erfolgt dabei als eine 1,2- und/oder eine 3,4-Adsorption des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds. Vorausgesetzt wird dabei, dass die Adsorption des Wasserstoffs und des Aldehyds schneller verläuft als die Hydrierung selbst. Im Fall von Linolsäure<sup>33</sup> nähern sich adsorbierte Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome der adsorbierten ungesättigten Doppelbindungen an, darauf folgt eine schrittweise Hydrierung der adsorbierten  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung und/oder der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung über eine halbhydrierte Spezies.<sup>34</sup>



### 2.1.3 Adsorptionsgeometrie

Einige Autoren<sup>35</sup> gingen davon aus, dass die Adsorptionskonfiguration der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde der Schlüsselparameter für die Ergebnisse der Selektivität zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoholen war. Am Beispiel der Hydrierung von Crotonaldehyd an Cu(111)-Oberflächen, die zuvor mit Schwefel beladen wurden, ergab sich, dass eine Bedeckung mit Schwefel zu einer Aktivierung der zuvor inerten Cu(111)-Oberfläche führte. Hochauflösende XPS- und NEXAFS-Untersuchungen konnten zeigen, dass durch Schwefel auf der Oberfläche die konjugierte Doppelbindung von der Metalloberfläche weggeneigt wird. Außerdem wurde die Carbonylfunktion durch den Schwefel für die Addition eines H-Atoms aktiviert. Unter den Bedingungen der Charakterisierung wurde dadurch eine Selektivität zu Crotylalkohol von 100 % bei einem Umsatz von 100 % erzielt.

Um Informationen über die Adsorptionsgeometrie des Acroleins und mögliche Zwischenstufen während der Hydrierung an Silberoberflächen zu erhalten, wurde von Bron und Claus et al.<sup>3</sup> die in situ-Röntgen-Adsorptionsspektroskopie (XAS) eingesetzt. Der Grund für diese Untersuchungen war die Annahme, dass die Selektivität durch mehrere Faktoren, wie den Bedeckungsgrad, das Metall, die Struktur der Oberfläche, etc. beeinflusst wird.

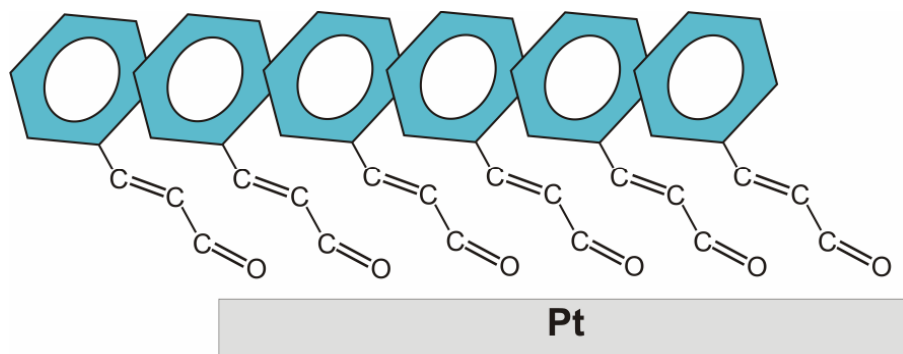
#### *Bedeckungsgrad*

Für die Hydrierung von Acrolein an Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren führte ein hoher Partialdruck an Wasserstoff zu einer bevorzugten Hydrierung der C=O-Doppelbindung, durch die das gewünschte Produkt Allylalkohol gebildet wurde. Lag dagegen ein niedriger Partialdruck an Wasserstoff vor, so wurde Propionaldehyd als fast einziges Hauptprodukt erhalten.<sup>3,4,12,36</sup>

Der Einfluss des Bedeckungsgrades an Acrolein an Pt(111)- und Ag(111)-Oberflächen wurde mittels des Bond-Order Conservation-Morse Potential (BOC-MP) Modells<sup>37</sup> untersucht. Diese Untersuchungen konnten zeigen, dass eine Erhöhung des Bedeckungsgrades an Acrolein an diesen Oberflächen zu einem leichten Anstieg der Selektivität zu Allylalkohol führte. Im Vergleich zu Pt(111)-Oberflächen wurde für Ag(111) außerdem eine etwas höhere Selektivität zu Allylalkohol erhalten.

Fand die Hydrierung von Linolsäure an Ru-Katalysatoren<sup>33</sup> bei einem geringen Partialdruck an Wasserstoff statt, dann führte dies dazu, dass ein Wasserstoffatom eines benachbarten Kohlenstoffatoms durch das Metall abstrahiert wurde. Dadurch kam es zu einer Migration der Doppelbindung (Isomerisierung) oder sogar zur Hydrogenolyse des adsorbierten Substrates. Lag dagegen ein hoher Partialdruck an Wasserstoff vor, d.h. ein hoher Bedeckungsgrad an Wasserstoff, so ergab sich eine bevorzugte Hydrierung des Reaktands. Eine solche Abhängigkeit der Selektivität vom Partialdruck des Wasserstoffs konnte auch im Fall der Hydrierung von Linolsäure zu konjugierter Linolsäure (CLA's) an Ru/C und Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren<sup>32</sup> beobachtet werden.

Eine theoretische Betrachtung der Hydrierung von Zimtaldehyd an Pt/C-Katalysatoren von Vergunst et al.<sup>38</sup> ergab, dass die Orientierung des adsorbierten Zimtaldehyds durch die Konzentration bestimmt wurde. Im Fall einer niedrigen Anfangskonzentration wurde Zimtaldehyd flach auf der Oberfläche adsorbiert. Mit zunehmender Konzentration des Substrates veränderte sich die Adsorptionsgeometrie des Zimtaldehyds und es wurde nur noch über die Carbonylgruppe adsorbiert, da so eine größere Bedeckung der Oberfläche möglich war. Dies hatte dann eine Verschiebung der Selektivität zum Zimtalkohol zur Folge.



**Abbildung 6: Mutmaßliche Adsorptionsanordnung von Zimtaldehydmolekülen an der Metalloberfläche eines Pt-Katalysators.**<sup>38,39</sup>

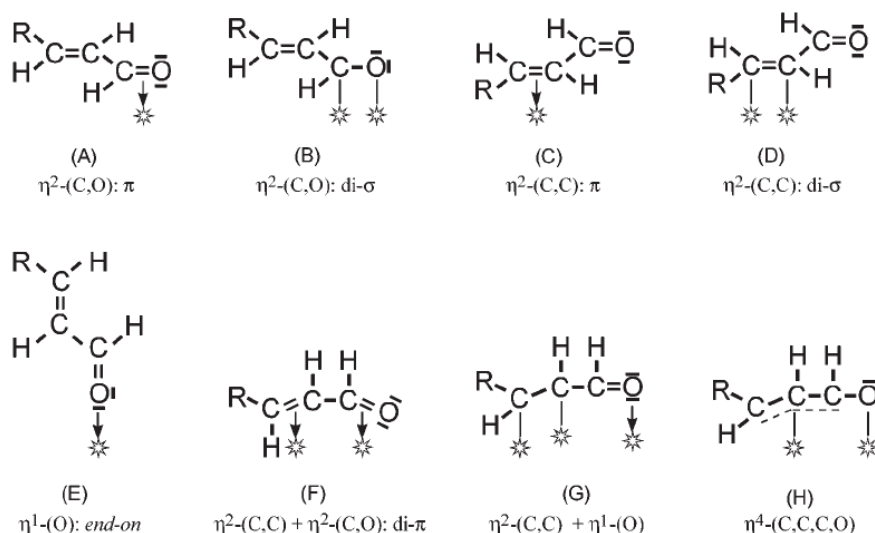
Eine solche Abhängigkeit von der Konzentration des Reaktanden konnte von Bron et al.<sup>7,4,36</sup> auch für die Gasphasenhydrierung von Acrolein beobachtet werden. Anhand von in situ-XAS Untersuchungen<sup>3</sup> wird vermutet, dass bei einem hohen Partialdruck an Acrolein eine „end-on“-Adsorption des Acroleins erhalten wird. Diese Adsorptionskonfiguration kann im Fall des Acroleins sowohl über das C-Atom der C=C-Doppelbindung als auch über das O-Atom der C=O-Doppelbindung stattfinden.

Da bei hohem Partialdruck an Acrolein erreichte die Selektivität einen Wert von 50 % und es wurde angenommen, dass eine statistische Hydrierung beider funktioneller Gruppen aufgrund der Adsorptionsgeometrie erfolgte.<sup>36</sup>

### *Sterischer Effekt*

Der sterische Effekt an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, verursacht durch die Substitution am endständigen C-Atom der C=C-Doppelbindung, hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie der Aldehyde sowie auf die Bildung an ungesättigten Alkoholen. Nach der Lebedey-Regel<sup>40</sup> gilt für die Hydrierung von olefinischen Verbindungen, dass die Addition von Wasserstoff an C=C-Doppelbindungen mit steigendem Grad an Substitution langsamer wird. Es konnte bestätigt werden, dass diese Regel auch für die Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden gilt.<sup>5,41</sup> Erklärt wird dieser Effekt mit der Abnahme der Adsorptionskonstante bedingt durch die zunehmende sterische Hinderung des Moleküls mit dem Grad der Substitution. Die C=C-Doppelbindung wird dadurch von der Oberfläche weg geneigt.<sup>9</sup> Dieser Effekt scheint einen größeren Einfluss auf die Selektivität zu besitzen als die Aktivierung der C=O-Doppelbindung durch die elektronische Beschaffenheit des Katalysators.<sup>8,42</sup>

Die Hydrierung von Crotonaldehyd,<sup>35</sup> Citral<sup>43</sup> und Zimtaldehyd<sup>44,45</sup> ergab aus diesem Grund höhere Selektivitäten zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen im Vergleich zu Acrolein.<sup>13,26</sup> So wurde die olefinische Bindung des Zimtaldehyds an flachen Oberflächen von Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, aufgrund der sterischen Hinderung durch den aromatischen Ring in der Nähe der C=C-Doppelbindung schwächer adsorbiert, wodurch deren Hydrierung langsamer verlief.<sup>46</sup> Im Fall der Hydrierung von Acrolein gilt dies nicht, da es aufgrund der fehlenden Substituenten zu keiner Abstoßung der C=C-Doppelbindung weg von der Oberfläche kommt.<sup>7,4,36</sup> Semiempirische erweiterte Hückel-Berechnungen von Delbecq und Sautet<sup>41</sup> beschäftigten sich mit den verschiedenen Adsorptionsgeometrien von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden an Metalloberflächen, um herauszufinden, wie die Selektivität dadurch beeinflusst wird. In Abbildung 7 sind einige mögliche Adsorptionsgeometrien für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde gezeigt.

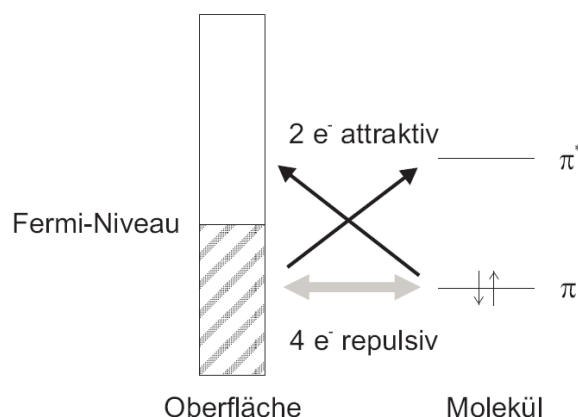


**Abbildung 7: Mögliche Adsorptionsgeometrien von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden.**<sup>13,41</sup>

### *Metalloberfläche*

Die Autoren<sup>41</sup> konnten ebenfalls zeigen, dass die Wahl des Metalls selbst eine große Rolle in Bezug auf die Aktivität und die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen spielt. Die Adsorption von Prenal an Pd(111)-Oberflächen unterscheidet sich von der an Pt(111), aufgrund der geringeren d-Band-Breite des Palladiums im Vergleich zu Platin. Die d-Orbitale von Pd sind schmaler und erzielen dadurch eine geringere Überlappung mit den Orbitalen des organischen Moleküls. Dies wiederum führte zu einer verminderten Wechselwirkung mit der Metalloberfläche.

Metalle mit weit ausgedehnten d-Orbitalen, wie Osmium und Iridium, führen zu einer schwächeren Bindung der C=C-Doppelbindung an der Metalloberfläche aufgrund einer verstärkten, abstoßenden 4-Elektronenwechselwirkung. So hydrieren Ir- und Os-Katalysatoren bevorzugt die Carbonylgruppe der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde, aber Pd-, Rh- und Ni-Katalysatoren dagegen bevorzugt die C=C-Doppelbindung.<sup>5,27</sup> Dies macht die Abhängigkeit der Selektivität von der Metallkomponente deutlich, die mit Hilfe von theoretischen Berechnungen mit der d-Bandbreite in Zusammenhang gebracht werden konnte.<sup>41,47</sup> Die berechnete d-Bandbreite, die eine differentielle radiale Ausweitung des d-Bandes des Metalls ist, nimmt in der Reihenfolge Pd < Pt < Ir, Os zu und stimmt damit gut mit den experimentellen Daten überein. Eine schematische Darstellung, die die Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und dem ungesättigten Molekül sowie dem Effekt der d-Bandbreite des Metalls am besten wiedergibt, ist in Abbildung 8 gezeigt.



**Abbildung 8: Schema der elektronischen Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und einem Ethylenmolekül.<sup>47</sup>**

Das Metall besitzt ein kontinuierliches Energieband, in dem der untere Bereich dieses Bandes mit Elektronen besetzt ist. Die Wechselwirkung dieses Energiebandes mit den Orbitalen einer olefinischen Bindung besteht aus einer 2-Elektronen- und einer 4-Elektronenwechselwirkung. Die 2-Elektronenwechselwirkung erfolgt zwischen dem unbesetzten Energieband und dem besetzten Orbital des Moleküls, so dass es zu einer bindenden Wechselwirkung kommt. Zusätzlich wechselwirken das besetzte Energieband und das unbesetzte Orbital des Moleküls miteinander in einer sog. Rückbindungswechselwirkung. Diese Wechselwirkungen spielen eine große Rolle bei der Stabilität der Chemisorption. Jedoch ist die 4-Elektronenwechselwirkung mit zu berücksichtigen, da diese zu einer Destabilisierung führen kann. Sie kann mit einer Pauliabstoßung verglichen werden und beschreibt einen Teil der sterischen Wechselwirkung zwischen dem organischen Molekül und der Oberfläche.

### *Partikelgröße*

Die Aktivität von geträgerten Metallen wird ebenfalls an der Fähigkeit der Aktivierung der C=C- und der C=O-Doppelbindung gemessen, sowie deren Aktivität mit Wasserstoff zu reagieren und/oder diesen zu dissoziieren. Reines Cu tritt nur langsam mit Wasserstoff in Wechselwirkung<sup>48,49,50</sup> und Au und Ag sind sogar weitestgehend inert gegenüber einer Wechselwirkung. Die vollbesetzten d-Orbitale des Silbers und des Goldes führen zu einer geringeren katalytischen Aktivität. Werden Au und Ag in Form von Nanopartikeln verwendet, so findet eine Reaktion mit Wasserstoff statt, bei der dieser auch dissoziiert werden kann.<sup>14,51,52</sup> So haben mikroskopische und kinetische Ergebnisse gezeigt, dass Ag mit elektropositiven Plätzen auf der Oberfläche in der Lage ist, Acrolein mit entsprechender Selektivität

zu Allylalkohol zu hydrieren.<sup>17,18</sup> Diese Struktursensitivität von Katalysatoren hängt somit mit der Partikelgröße des Metalls zusammen. So werden die elektronische und die geometrische Struktur der Metalloberfläche durch die Größe der Partikel mitbestimmt. Dadurch kommt es zu Änderungen in der Selektivitätsverteilung und der Turnover Frequency (TOF). Die Betrachtung von verschiedenen Metallen in der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ergab, dass für die Crotonaldehyd- und die Citralhydrierung an Pt-Katalysatoren<sup>53,54</sup> und im Fall der Acroleinhydrierung an Au-<sup>55,56</sup> oder Ag-Katalysatoren<sup>17,18</sup> eine Struktursensitivität vorlag. Die von Vannice et al.<sup>57</sup> untersuchte Hydrierung von Crotonaldehyd an Pt-Katalysatoren dagegen zeigte nicht diesen Effekt. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Partikelgrößen wird deutlich, dass die Struktursensitivität ab einer bestimmten Partikelgröße, im Fall von Au ab 3-4 nm, deutlich abnimmt.<sup>55</sup> Dies zeigt, dass für einige Reaktionen ein solcher Effekt nur in einem bestimmten Größenbereich auftritt.

### *Trägermaterial*

Zeolithe als Trägermaterial können ebenfalls die Adsorptionsgeometrie  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und damit die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen durch sterische Beanspruchungen beeinflussen. Für die Hydrierung von Zimtaldehyd konnte bei der Verwendung von Ru, Pt und Rh-Katalysatoren, geträgert auf Y- und beta-Zeolithen, eine Selektivität zu Zimtalkohol von 96 % erzielt werden.<sup>58</sup> Dabei konnte die Adsorption und folglich die Aktivierung der C=C-Doppelbindung aufgrund der Porenstruktur des Zeolithen verhindert werden. Die Kanalstruktur der Zeolithe erlaubt es dem ungesättigten Aldehyd nur mit der C=O-Gruppe an die Metallpartikel zu adsorbieren. Blackmond et al.<sup>58</sup> konnten außerdem zeigen, dass eine solche sterische Hinderung durch Zeolithe für 3-Methylcrotonaldehyd nicht vorlag. Die Mobilität und die Orientierung des Reaktanden blieben unverändert. Gallezot et al.<sup>59</sup> nahmen an, dass solche Katalysatoren eine selektive „end-on“-Adsorption (siehe Abbildung 7, S. 12) der Carbonylgruppe zulassen, so dass deren Hydrierung bevorzugt stattfindet.

Auch Li et al.<sup>60</sup> untersuchten die Hydrierung von Zimtaldehyd an Pt-Katalysatoren auf Zeolithen. Sie verwendeten Rb- und Sr-modifizierte Zeolithe als Träger für Pt-Partikel und erzielten damit eine aktive und selektive Hydrierung der Carbonylgruppe des Zimtaldehyds. Auch hier führte die Kanalstruktur der Zeolithe nur zu einer bevorzugten Hydrierung der C=O-Gruppe.

### 2.1.4 Flüssigphasenhydrierung

Viele heterogen katalysierte Hydrierungen werden in der Flüssigphase durchgeführt. Grund dafür ist die bessere Temperaturkontrolle bei exothermen Reaktionen. Flüssigphasenreaktionen können deshalb bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden als die entsprechenden Reaktionen in der Gasphase.

Dabei ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität zu berücksichtigen, da unter anderem die Löslichkeit des Wasserstoffs im flüssigen Medium die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff bestimmt.<sup>61</sup> Weitere Faktoren sind die Polarität, die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Lösungsmittel sowie die Löslichkeit des Reaktanden im Lösungsmittel. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert oder die Reaktion durch spezifische Wechselwirkungen der zu lösenden Stoffe mit dem Lösungsmittel beschleunigt werden.<sup>62</sup> Des Weiteren kann die Deaktivierung der Metalloberfläche durch die Adsorption von Nebenprodukten wie z.B. CO, verlangsamt werden.<sup>43</sup> Höhere Temperaturen im Falle von Gasphasenreaktionen führen oft zu einer stärkeren Bildung von Neben- und Spaltprodukten, die die Oberfläche des Metalls und damit die aktiven Plätze blockieren können. Lösungsmittel sind dagegen in der Lage, adsorbierte Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche zu entfernen.<sup>27</sup> Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die selektive Hydrierung von Citral an Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurde umfassend in einer Studie von Mukherjee und Vannice<sup>62</sup> beschrieben. Ein Vergleich der Produktverteilung bei einem Umsatz von etwa 30 % ergab, dass die verwendeten Lösungsmittel keinen großen Einfluss darauf besaßen. Außerdem konnte kein Zusammenhang zwischen den variierenden TOF's und der Dielektrizitätskonstante oder dem Dipolmoment der Lösungsmittel hergestellt werden.

Ionische Flüssigkeiten, die in der Hydrierung von Citral an einem Ag-In/SiO<sub>2</sub>-Katalysator eingesetzt wurden, führten zu einem geringeren Umsatz an Citral im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln. Ein Einfluss auf das Reaktionsnetzwerk wurde nicht beobachtet, da die gleichen Haupt- (allylische Alkohole: Geraniol/Nerol, Citronellal) und Nebenprodukte (z.B. Citronellol) gebildet wurden.<sup>63,64</sup>

Die Selektivität zu ungesättigten Alkoholen in der Flüssigphasen-Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wird außerdem durch die Anfangskonzentration des

Reaktanden beeinflusst. Ein Beispiel dafür ist die Hydrierung von Zimtaldehyd an einem Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator in Ethanol bei 50 °C und 29 bar.<sup>39</sup> Dabei war ein Anstieg der Selektivität zu Zimtalkohol mit zunehmender Anfangskonzentration an Zimtaldehyd zu beobachten. Da sich bei hoher Anfangskonzentration an Zimtaldehyd eine höhere Selektivität (bei gleich bleibendem Umsatz) im Vergleich zu einer niedrigen Anfangskonzentration ergab, wurde angenommen, dass dieser Anstieg auf eine Änderung der Adsorptionsgeometrie des Zimtaldehyds zurückzuführen ist (wie im Abschnitt 2.1.3 bereits gezeigt wurde).

### 2.1.5 SMSI-Effekt

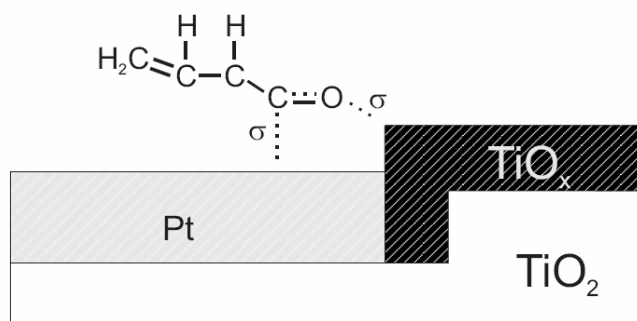
In der heterogenen Katalyse ist es üblich, die aktive Metallkomponente auf einen geeigneten Träger mit der Hilfe von entsprechenden Synthesemethoden aufzubringen. Ziel dabei ist es, die spezifische Oberfläche der aktiven Komponente zu vergrößern. Das Trägermaterial kann die Selektivität der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit beeinflussen. So ergab die Verwendung von Graphit (G) anstelle von aktiviertem Kohlenstoff (C) als Trägermaterial für Pt, Ru und Rh bei gleicher Partikelgröße (1-2 nm), dass in der Hydrierung von Zimtaldehyd eine höhere Selektivität (Pt/C = 33 %  $\rightarrow$  Pt/G = 78 %; Ru/C = 5 %  $\rightarrow$  Ru/G = 39 %; Rh/C = 0 %  $\rightarrow$  Rh/G = 7 %) zum ungesättigten Alkohol erzielt wurde.<sup>65</sup> Aufgrund eines Elektronentransfers von Graphit zum antibindenden Orbital des Metalls ergab sich eine Anreicherung der Metalloberfläche mit Elektronen. Dies führte zu einer Abschwächung der Wechselwirkung zwischen der olefinischen Bindung mit der Metalloberfläche, so dass es zu einer bevorzugten Rückbindung über die  $\pi_{CO}^*$ -Bindung der C=O-Doppelbindung, im Gegensatz zur  $\pi_{CC}^*$ -Bindung C=C-Bindung, kam.<sup>26</sup> Damit wurde die Carbonylgruppe bevorzugt koordiniert und für die Hydrierung aktiviert.<sup>41</sup>

Die Selektivität in Hydrierreaktionen wird im Fall von reduzierbaren Oxiden, wie TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>66</sup> zusätzlich durch starke Metall-Träger-Wechselwirkungen (strong metal support interaction: SMSI) beeinflusst, die nach einer Reduktion bei hoher Temperatur auftreten.<sup>67</sup> An Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, die von Vannice<sup>68</sup> untersucht wurden, führte die Reduktion bei hoher Temperatur zu einer geringeren Anzahl an aktiven Plätzen, die jedoch eine höhere TOF erzielten im Vergleich zu den Katalysatoren, die bei niedriger Temperatur reduziert wurden. Außerdem ergaben die



Untersuchungen, dass die Adsorptionsgeometrie des Reaktanden an diesen aktiven Zentren eine zusätzliche Rolle bei der Aktivierung der Carbonylgruppe spielt.

Hohe Reduktionstemperaturen führen bei Verwendung dieser Trägermaterialien nicht nur zu einer Reduktion des Metalls, sondern auch zu einer partiellen Reduktion des Trägermaterials. Bei  $\text{TiO}_2$  werden  $\text{TiO}_x$ -Spezies gebildet, die zum Teil die Metalloberfläche bedecken.  $\text{Ti}^{3+}$ -Spezies und Sauerstofffehlstellen stellen Lewis-acide Plätze dar, die in der Lage sind, das Sauerstoffatom der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung über eines seiner freien Elektronenpaare zu koordinieren. Dadurch wird es für einen Wasserstofftransfer von einer benachbarten aktiven Metallkomponente aktiviert.<sup>17,18,53,69,70,71</sup>



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Adsorption von Acrolein auf einem Pt/TiO<sub>2</sub>-SMSI-Katalysator. Die Carbonylfunktion wird aktiviert und kann bevorzugt hydriert werden.

Der SMSI-Effekt kann auch zu einer Deaktivierung des Katalysators führen, wenn die Metalloberfläche zu stark durch das partiell reduzierte Oxid bedeckt wird. Experimentelle Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd<sup>69</sup> zeigten, dass die freie Metalloberfläche für die Aktivität und die Pt-TiO<sub>x</sub>-Spezies an der Oberfläche für die Selektivität verantwortlich ist. Diese beiden Faktoren hängen vom Grad der Bedeckung der Metalloberfläche mit TiO<sub>x</sub>-Spezies ab. Die Zugabe eines zweiten Oxids, wie  $\text{ZrO}_2$  im Fall von Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren führt zu einer kontrollierten Wanderung von TiO<sub>x</sub>-Spezies auf die Metalloberfläche. Damit wurde eine komplette Bedeckung der Metalloberfläche verhindert. Die Bedeckung der Metalloberfläche mit TiO<sub>x</sub>-Spezies führte zu einer um 15 % höhere Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen. Kleine Metallpartikel lassen eher eine solche Wanderung zu als große Metallpartikel. Somit konnte durch die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  zu Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ein Gleichgewicht zwischen der TiO<sub>x</sub>-Wanderung und einer

verbesserten Selektivität zu Crotylalkohol bei einer Aktivität von  $42 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$  hergestellt werden.<sup>69</sup>

Der SMSI-Effekt wurde von Uchijima<sup>66</sup> neben TPD, TPR und CO-IR auch mittels  $\text{H}_2$ -Chemisorption untersucht. Diese Experimente ergaben, dass nach einer Reduktion bei hoher Temperatur, im Gegensatz zu einer niedrigen Temperatur, eine verringerte  $\text{H}_2$ -Kapazität erhalten wurde. Coloma et al.<sup>72</sup> fanden heraus, dass die  $\text{TiO}_x$ -Spezies, die auf die Metalloberfläche von Pt gelangten, hauptsächlich die Pt(111)-Oberflächen blockierten und dadurch die Aufnahmekapazität während der  $\text{H}_2$ - und CO-Chemisorption verringerten.

Untersuchungen an Ir/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren<sup>73</sup> zeigten ebenfalls geringere Wasserstoffaufnahmen in  $\text{H}_2$ -Chemisorptionsuntersuchungen, die auf eine Bedeckung der Ir-Partikel mit  $\text{TiO}_x$ -Spezies zurückgeführt werden konnten. Weitere Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie ergaben, dass ein enger Kontakt zwischen kleinen Ir-Partikeln (3 nm) und der Trägeroberfläche besteht. Dies führt zu einem Elektronentransfer und es werden  $\text{Ir}^{\delta+}$ -Spezies an dieser Grenzfläche gebildet. Zusätzliche DRITFS-Untersuchungen der Autoren<sup>73</sup> ließen vermuten, dass für die Bildung von selektiven Zwischenstufen aus Crotonaldehyd ein enger Kontakt zwischen einem hydrierenden Zentrum (Metall) und einem elektrophilen Zentrum (partiell reduzierte Oxidspezies) bestehen muss, so dass das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe am Metallpartikel und das Sauerstoffatom an einem Metallkation adsorbieren kann.

ESR-Untersuchungen unsere Gruppe<sup>18</sup> an Ag/ $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren ergaben zwar, dass  $\text{TiO}_x$ -Spezies durch die Reduktion in  $\text{H}_2$  gebildet wurden, diese sich aber nicht in der Nähe der Metall-Träger-Grenzfläche befanden. Somit scheinen im Fall von Silber die aktive  $\text{TiO}_x/\text{Ti}^{3+}$ -Zentren nicht für die Aktivierung der Carbonylverbindung verantwortlich zu sein. Aufgrund der größeren Silberpartikel im Fall der Reduktion bei 200 °C (LTR: low temperature reduction) und dem damit verbundenen höheren Anteil an Ag(111)-Ebenen an der Oberfläche der Silberpartikel wurde angenommen, dass dadurch die höhere Aktivität und Selektivität zu Allylalkohol verursacht wurde. Insbesondere wird vermutet, dass strukturelle Eigenschaften wie Facettierung, multiple Zwillingssebenen oder auch selektive Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{TiO}_x$  für das unterschiedliche katalytische Verhalten verantwortlich waren.

### 2.1.6 Bimetallische Katalysatoren

Die Aufbringung eines *zweiten Metalls* zum katalytisch aktiven Metall kann dessen katalytische Eigenschaften wie Aktivität und Selektivität in z.B. Hydrierreaktionen verändern. Als Zweitmetalle für Basiskatalysatoren der Platingruppe werden meist elektropositivere d-Metalle (z.B. Eisen) oder p-Metalle (z.B. Zinn) verwendet. Dabei gibt es die Möglichkeiten diese bimetallic Katalysatoren *in situ* oder *ex situ* zu präparieren. Für die *in situ*-Herstellmethode wird das Zweitmetall in Form eines Metallsalzes zum Basiskatalysator in das Reaktionsgemisch hinzugegeben (insbesondere bei Flüssigphasenreaktionen). Bei *ex situ*-Techniken werden die beiden metallischen Komponenten oft simultan aus den entsprechenden Metallsalzen hergestellt. Dies geschieht vor der Reaktion und kann mittels Imprägnierverfahren auf ein Trägermaterial oder durch Fällung der Metalloxide geschehen. Beispiel dafür sind: Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>,<sup>5,13</sup> Ag-In/SiO<sub>2</sub>,<sup>12</sup> oder Ag-Cd/SiO<sub>2</sub>.<sup>74</sup>

Am Beispiel der Zimtaldehydhydrierung führte die Zugabe von Zinn zu Ru-Katalysatoren zu einer Selektivitätserhöhung zu Zimtalkohol auf 70 %. Es ergab sich eine bessere Aktivierung der C=O-Doppelbindung, die durch eine zunehmende Polarisierung dieser Bindung, aufgrund der Anwesenheit von ionischem Zinn (Sn<sup>n+</sup>), hervorgerufen wurde.<sup>46</sup> Die Reaktivität der olefinischen Bindung von Zimtaldehyd blieb durch die Zugabe von Zinn unverändert.

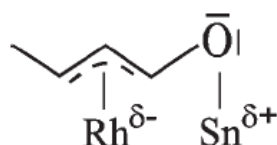
Santori et al.<sup>75</sup> untersuchten bimetallic Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, indem sie Zinn in der Form von SnBu<sub>4</sub> auf den monometallischen Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator aufbrachten. Durch solche Katalysatoren konnte in der Hydrierung von Crotonaldehyd eine Erhöhung der Selektivität zum ungesättigten Alkohol von 10 auf 67 % erzielt werden. Der Einsatz dieses bimetallic Katalysators in der Hydrierung von Zimtaldehyd führte sogar zu einer Erhöhung der Selektivität zu Zimtalkohol von 17 auf bis zu 80 %.<sup>75</sup>

Theoretische und experimentelle Untersuchungen an bimetallic Pt-Sn-Oberflächen wurden von Haubrich et al.<sup>76</sup> durchgeführt, um die Bindung zwischen einem Prenalmolekül und der Oberfläche zu untersuchen. So konnte nicht nur experimentell, sondern auch theoretisch festgestellt werden, dass sich die Adsorptionsgeometrie von einer flachen  $\eta_4$ - und  $\eta_3$ -Adsorption an Pt(111) zu einer

vertikalen  $\eta^1$ -top-OSn-Adsorption an Pt-Sn umwandelt (Vergleiche Abbildung 7, S. 12). Diese Veränderung der Adsorption des Prenalmoleküls führte dann zu einer bevorzugten Hydrierung der Carbonylgruppe und damit zu einer höheren Selektivität zum ungesättigten Alkohol.

Im Fall von Pt(111)-Oberflächen, auf die zusätzlich Nickel aufgebracht wurde, ergab sich eine Verschiebung des d-Band-Zentrums des Platins weg vom Fermi-niveau. Dies führte im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche zu einer elektronischen Veränderung, durch die eine schwächere Bindungsenergie für Wasserstoff und Acrolein erzielt wurde. Dadurch wurde die Folgereaktion verhindert und gleichzeitig die Selektivität zum ungesättigten Alkohol erhöht.<sup>77</sup>

Ein elektronischer Effekt kann auch bei Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren als Erklärung für hohe Aktivität und hohe Selektivität zu ungesättigten Alkoholen in der Hydrierung von Crotonaldehyd dienen.<sup>5,13</sup> Die Untersuchung der bimetallicen Katalysatoren, die über eine kontrollierte Oberflächenreaktion (controlled surface reaction, CSR) hergestellt wurden, erfolgte mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) und ergaben, dass bimetalliche Plätze mit einem polaren Charakter vorlagen. Es wurde vermutet, dass aufgrund eines Elektronentransfers von Sn zu Rh eine Polarisierung der Oberfläche hervorgerufen wurde, an der die Carbonylgruppe bevorzugt adsorbiert und für die Hydrierung aktiviert wurde.



**Abbildung 10: Polarisierter Rh-Sn-Legierung.**<sup>13</sup>

Ag-In, geträgert auf SiO<sub>2</sub>, wurde von Haass et al.<sup>12</sup> mittels in situ-XANES auf die Adsorptionskonfiguration von Acrolein untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass Indium unter Reaktionsbedingungen in reduzierendem Medium in einem oxidierten Zustand als In<sup>δ+</sup> vorliegt. Für Silber konnten keine oxidierten Spezies beobachtet werden. Die oxidierten In-Spezies stellen positiv geladene Zentren für die Adsorption des Carbonylsauerstoffatoms bereit. Somit steigert Indium den Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche an Acrolein und verstärkt die Bindung zwischen Acrolein und Silber. Dies wiederum führte zu einer Beeinflussung des

katalytischen Verhaltens und einer bevorzugten Hydrierung der C=O-Doppelbindung, so dass eine Selektivität zu Allylalkohol von 75 % bei einem Umsatz von  $\leq 98$  % erreicht wurde.

### **2.2 Industrielle Herstellung von Allylalkohol**

Industriell wird Allylalkohol unter anderem von der SHELL CHEMICAL CORP. sowie DOW durch alkalische Hydrolyse von Allylchlorid hergestellt. Die Hydrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen in der Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden hat allerdings den Nachteil, dass Ether in großen Mengen gebildet und dadurch die Ausbeute am gewünschten Produkt zu gering wird. Werden stattdessen Metallcarbonat oder -dicarbonat verwendet, ist es notwendig, druckbeständige Reaktoren einzusetzen, da während der Reaktion  $\text{CO}_2$ -Gas entsteht. Van de Griendt et al.<sup>78</sup> erzielten dagegen eine hohe Ausbeute an Allylalkohol, indem sie Allylchlorid in einer wässrigen und alkalischen Lösung von z.B. NaOH und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hydrolysierten.<sup>79</sup> Durch die Zugabe des Carbonates kann die Basizität der Lösung kontrolliert und im Wesentlichen konstant gehalten werden. Dadurch wird die Bildung von Ether weitestgehend eliminiert. Die Reaktion erzielt bei 156 °C und einem Druck von 13,8 bar eine Ausbeute an Allylalkohol von 88,3 %.

Weit verbreitet ist die Isomerisierung von Propylenoxid (PO) zur Herstellung von Allylalkohol, da PO eine zunehmende Herstellerkapazität besitzt. Dieses Verfahren kann in der Gasphase bei 200-300 °C über  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Katalysatoren mit einer Ausbeute von 67-85 % an Allylalkohol durchgeführt werden.<sup>80</sup> Der feste Katalysator kann auch als Aufschlämmung in einem kochenden und inerten Lösungsmittel in der Flüssigphase eingesetzt werden. Dazu wird der Katalysator zuvor durch die Neutralisationsreaktion von einer wässrigen  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ -Lösung unter Rühren mit einer LiOH-Lösung gefällt. Propylenoxid wird dann bei Atmosphärendruck und einer Reaktionstemperatur von 240-300 °C durch die Katalysatoraufschlämmung geleitet und es wird ein Umsatz von etwa 30 % mit einer Selektivität zu Allylalkohol von 80-95 % erzielt.

Für die Isomerisierung von PO in der Gasphase wird das  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  oft auch auf ein Trägermaterial, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und andere, aufgebracht.<sup>81,82</sup> Die geträgerten Katalysatoren erzielen bessere Aktivitäten als das reine  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Außerdem kann die

Deaktivierung des Katalysators durch das Aufbringen auf einen Träger verringert werden. So erzielt ein  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Katalysator auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen Umsatz von 47 % mit einer Selektivität zu Allylalkohol von 89 %.<sup>82</sup> Wird  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial bei einer Reaktionstemperatur von 260 °C verwendet, dann wird sogar ein Umsatz von 89 % mit einer Selektivität zu Allylalkohol von 74 % erreicht. Die Bildung des Nebenproduktes n-Propanol fällt dabei sehr gering aus.<sup>81</sup> In einigen Ausnahmefällen wird auch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Katalysator für die Isomerisierung von Propylen eingesetzt.<sup>83</sup>

Allylalkohol lässt sich auch aus Allylacetat herstellen. Dazu wird Allylacetat durch eine Gasphasenoxidation aus Propen, Essigsäure und Sauerstoff an Pd-Trägerkatalysatoren hergestellt.<sup>83</sup> Das erzeugte Allylacetat wird anschließend durch eine Verseifung in einer Destillation an sauren Katalysatoren, wie Mineralsäuren ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc.) oder an sauren Ionentauschern, hydrolysiert und es entsteht ein Allylalkohol/Wasser-Azeotrop. Durch die Zugabe eines Azeotrop-bildenden Mittels in die Destillationszone, wie Tetrachlorkohlenstoff, wird ein ternäres Azeotrop mit Allylalkohol und Wasser gebildet, dass bei 75,4 °C siedet. Tetrachlorkohlenstoff bildet kein Azeotrop mit Allylacetat. Durch die Zugabe von überschüssigem Wasser kann Allylalkohol nach der Kondensation leicht abgetrennt werden. Dadurch werden eine Allylalkohol-Phase und eine Phase des Azeotrop-bildenden Mittels gebildet und das Azeotrop-bildende Mittel kann in den Prozess zurückgeführt werden. Die Pd-Trägerkatalysatoren werden meist aus Palladiumacetat, Natriumacetat und Kupferacetat hergestellt. Natrium wird als Promoter eingesetzt und dient dazu die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die zusätzliche Kupferkomponente wird dazu verwendet, die Bildung von  $\text{CO}_2$  herabzusetzen.<sup>84,85,86</sup>

Eine weitere Variante zur Herstellung von Allylalkohol besteht in der Gasphasenhydrierung von Acrolein mit herkömmlichen Hydrierkatalysatoren der Gruppe VIII des Periodensystems. Mit einem Cd-Cu-Trägerkatalysator<sup>87</sup> kann nach einem früher praktizierten Degussa-Verfahren bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 275 °C eine Ausbeute an Allylalkohol von etwa 70 % erreicht werden. Die Firma Celanese erzielte an einem Ag-Cd-Trägerkatalysator bei 175 °C, einem  $\text{H}_2$ /Acrolein-Verhältnis von 40:1 und einem Druck von 34 bar einen Umsatz an Acrolein von fast 100 % mit einer Ausbeute an Allylalkohol von über 70 %.<sup>83,88,89</sup>

Ein neueres Verfahren ermöglicht die Herstellung eines bimetallischen Cu-Cd-Katalysators auf  $\text{SiO}_2$ , der in der Gasphasenhydrierung von Acrolein bei 20 bar und 240 °C eine Selektivität zu Allylalkohol von 63,2 % bei einem Umsatz an Acrolein von 60,5 % erzielte. Nach diesem technisch einfach durchführbaren Verfahren ließ sich somit ein, unter moderaten Reaktionsbedingungen, selektiver Katalysator herstellen.<sup>74</sup>

### **2.3 Selektive Hydrierung von Acrolein**

Die Hydrierung der Carbonylgruppe des Acroleins zum Allylalkohol ist von großem Interesse für die chemische Industrie, da Allylalkohol ein wichtiges Zwischenprodukt in der Synthese von Allylethern und Allylethern ist. Allylalkohol selbst wird als Schädlingsbekämpfungsmittel im Tabakanbau eingesetzt.<sup>79</sup> In Abschnitt 2.2 wurden bereits einige Verfahren zur Herstellung von Allylalkohol aufgeführt. Dabei kommen allerdings auch umweltbelastende Substanzen, wie Tetrachlorkohlenstoff<sup>83</sup> oder Cd-haltige Verbindungen<sup>87,88,89</sup> zum Einsatz. Die selektive Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol stellt eine umweltfreundliche Alternative zu diesen Verfahren dar.

Aus Sicht der chemischen Industrie ist es deshalb von Interesse, ein geeignetes Katalysatorsystem zu finden, welches in der Lage ist, bevorzugt die Carbonylgruppe zu hydrieren und gleichzeitig die Isomerisierung von Allylalkohol zu Propionaldehyd sowie die Folgereaktion zu n-Propanol zu verhindern.

Das Interesse der Wissenschaft an der Hydrierung von Acrolein bezieht sich darauf, dass diese Reaktion eine hervorragende Modellreaktion für die Erforschung der katalysatorseitigen und reaktionstechnischen Einflussfaktoren darstellt. Dabei liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen nicht darauf einen besonders effektiven Katalysator für die Herstellung von Allylalkohol zu finden, sondern den Einfluss von verschiedenen Parametern, wie Reaktionsbedingungen, Beschaffenheit des Katalysators, Adsorptionsgeometrie der Edukte und Produkte etc. auf die Reaktion zu untersuchen. Letzteres war auch der Grund für den Einsatz der Hydrierung von Acrolein in dieser Arbeit, um daran verschiedene Einflüsse untersuchen zu können.

Die Verwendung unterschiedlicher Synthesemethoden, wie incipient wetness, Imprägnierung oder Fällung, der Einsatz von Zweitmetallen<sup>90,91</sup>, die Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien<sup>92</sup> oder Unterschiede in der Vorbehandlung der

Katalysatoren<sup>93</sup> sind einige Beispiele für Parameter, die an der Hydrierung von Acrolein bereits betrachtet wurden und nicht immer zu verbesserten Ausbeuten an Allylalkohol führten.

In der folgenden Tabelle sind einige Katalysatoren für die Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol aufgeführt. Dabei wird deutlich, welche Metalle zu welchem Zeitpunkt von besonderem Interesse in der Forschung waren.

**Tabelle 1: Katalysatoren für die Gasphasen-Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol.**

| Katalysator  | Jahr       | Umsatz       | Selektivität  | Ausbeute | Referenz        |
|--|------------|--------------|---------------|----------|-----------------|
| Cu-Cd-oxid   | 1952/ 1971 | -            | -             | 70 %     | 94,95           |
| Os/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1972       | -            | -             | 73 %     | 96              |
| Re <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> auf porösen Trägern  | 1977       | -            | -             | 20 %     | 97,98           |
| Ag-Cd- und Ag-Cd-Zn-Legierung  | 1978/ 1979 | 1,7 – 37,9 % | 51,8 – 89,4 % | 70 %     | 99,100, 101,102 |
| Rh/org. Polymer  | 1981       | 89 %         | 63,7 %        | 57 %     | 103             |
| Ag-Zn Legierung  | 1983       | 70 %         | 95 %          | 67 %     | 104             |
| Ag-La Ag-Zn auf SiO <sub>2</sub>   | 1991       | 53,5 %       | 44,4 %        | 24 %     | 105             |
| Pt/MoO <sub>3</sub> Pt/WO <sub>3</sub>   | 1993/ 1997 | -            | -             | -        | 106             |
|  |            | -            | 100 %         | -        | 107             |
| Pt-Katalysatoren mit Cu-Zusatz   | 1993       | -            | -             | -        | 108             |
| Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und RuM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>M=Sn,Fe,Zn,Ge,Sb | 1993       | -            | 52,7 %        | -        | 109             |
| Cu od. Ag +M (M=Cd, Mn, La, Sm, Nd, Ce)  | 1996       | 60,5 %       | 63,2 %        | 38 %     | 74              |
| Rh-Sn/SiO <sub>2</sub>   | 1996/1998  | -            | 28,1-66 %     | -        | 110,111         |
| Au/SiO <sub>2</sub>  | 1999       | 1,7 %        | 23,4 %        | 0,4 %    | 112             |
| Au/SiO <sub>2</sub> Au/ZrO <sub>2</sub>  | 2000       | 3,6 %        | 41,5 %        | 1,5 %    | 113             |
|  |            | -            | 26 %          | -        | 114             |
| Au-In-Katalysatoren  | 2003/ 2004 | -            | 63,3 %        | -        | 115,116         |
| Ag/SiO <sub>2</sub>  | 2004/ 2007 | 13 %         | 44 %          | 5,7 %    | 4,16            |
| Ru(II)-Komplex auf MCM-41 und MCM-48   | 2005       | 85-87 %      | 44-48 %       | 37-42 %  | 117             |
| Ag-In/SiO <sub>2</sub>   | 2005/2007  | 98 %         | 61 %          | 59 %     | 12,118,119,     |



### 2.3.1 Einsatz von Silber in der Hydrierung

Die Gruppe von Claus konzentrierte sich hauptsächlich auf die Verwendung von Silber als aktive Metallkomponente in Metall-Träger-Katalysatoren für die Hydrierung von Acrolein. Silber ist ein typischer Oxidationskatalysator, der unter anderem für die Methanolsynthese oder Ethylenepoxidierung<sup>10,11</sup> eingesetzt wird. IRAS-Untersuchungen<sup>120</sup> (Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie) an Silberfilmen konnten zeigen, dass an elektropositiven Plätzen eine bevorzugte Koordination der Carbonylgruppe stattfand. Eine solche bevorzugte Adsorption der C=O-Doppelbindung des Acroleins wurde auch an mit Sauerstoff bedeckten Ag(110)-Oberflächen beobachtet.<sup>121</sup> Dies wurde mittels der Oxidation von Allylalkohol anhand von temperaturprogrammierten reaktionsspektroskopischen (TPRS)-Untersuchungen verdeutlicht. Es wurde angenommen, dass die Alkoholfunktion des Allylalkohols bevorzugt an diesen Oberflächen adsorbiert wurde, da Acrolein als Hauptprodukt der Oxidation von Allylalkohol gebildet wurde. Diese Ergebnisse veranlassten Lucas und Claus et al.<sup>118,119</sup> dazu, den Einsatz von Silberkatalysatoren in der Hydrierung von Acrolein zu untersuchen.

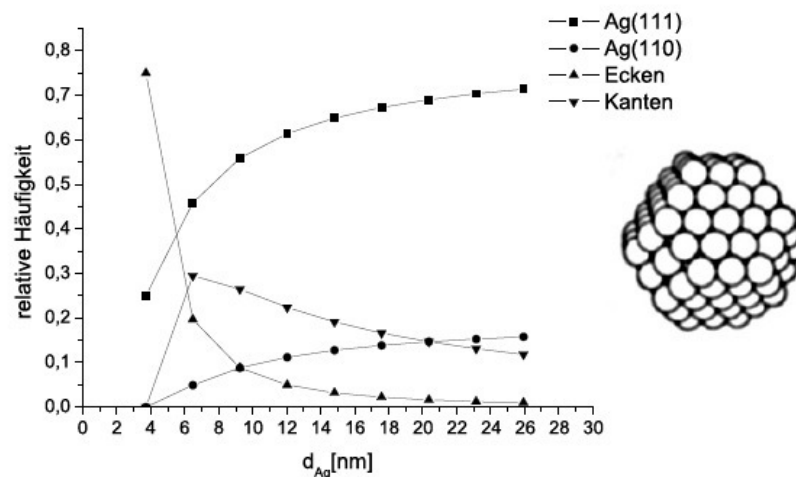
Bestandteil dieser Untersuchungen war die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Oberfläche von Silberpartikeln, die in der Hydrierung von Acrolein eine große Rolle spielt. Es ist anzunehmen, dass die Adsorption und die Dissoziation des Wasserstoffs die Gesamtaktivität des Katalysators bestimmen können. Diese Wechselwirkung wurde von Bron et al.<sup>4</sup> bei sehr geringem Druck mittels TAP (Transient Analysis of Products) untersucht. Die Untersuchung der Wechselwirkung bei Atmosphärendruck erfolgte mit Hilfe der Kalorimetrie.

Auch die Adsorptionsgeometrie<sup>3</sup> von Acrolein auf der Oberfläche von Silber beeinflusst die Selektivität in der Hydrierung von Acrolein. Diese kann zum einen vom Partialdruck des Acroleins sowie von der Oberflächenbeschaffenheit der Metallpartikel abhängen. Außerdem lassen sich die Partikelgröße der Metallpartikel und deren Oberflächenbeschaffenheit durch die Vorbehandlungsbedingungen, d.h. die Vorbehandlungsatmosphäre oder die Temperatur, verändern.<sup>16</sup> Mit gezielten Vorbehandlungen können somit die Eigenschaften der Partikel in gewünschter Weise verändert werden. Dabei sollte eine Veränderung durch die Bedingungen während der Reaktion und durch das Reaktionsgasgemisch selbst nicht vernachlässigt werden.

### 2.3.2 Silber-Nanopartikel

Damit Silber die Hydrierung von Acrolein katalysieren kann, muss es in Form von kleinen Partikeln im Nanometerbereich in guter Verteilung auf einem Trägermaterial vorliegen. Von Einkristallen des Silbers oder auch Volumensilber ist bekannt, dass sie nur eine geringe Wechselwirkung mit Wasserstoff oder Acrolein zeigen. In Form von Metallnanopartikeln mit einer großen Verteilung auf der Oberfläche eines Trägers ist Silber in der Lage, thermodynamisch anspruchsvolle Reaktionen zu ermöglichen,<sup>122</sup> die überhaupt nicht oder nur mit geringer Selektivität ablaufen würden.

Die Eigenschaften sehr kleiner Metallpartikel unterscheiden sich häufig enorm von denen des Volumenmaterials. Aufgebracht auf einem Träger besitzen Nanopartikel eine große Anzahl an Ecken und Kantenplätzen die eine niedrigere Koordinationszahl als die Volumenatome des Metalls besitzen. Am Beispiel eines Ag-Kuboktaeders wurde die Abhängigkeit der verschiedenen Oberflächenatome von der Silberpartikelgröße gemäß eines Modells von van Hardeveld und Hartog<sup>123</sup> berechnet und ist in Abbildung 11 graphisch dargestellt.



**Abbildung 11: Auftragung der relativen Anteile an unterschiedlichen Oberflächenatomen in Abhängigkeit von der Silberpartikelgröße.**

Eine hohe Anzahl an elektropositiven Plätzen in der Form von Ecken und Kanten ist erforderlich für eine bevorzugte Aktivierung der C=O-Doppelbindung.<sup>120</sup>

Untersuchungen von Mohr et al.<sup>112,113</sup> beschäftigten sich mit Au-Nanopartikeln auf oxidischem Trägermaterial, die in der Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol eingesetzt wurden. Die Untersuchungen konzentrierten sich unter anderem auf den

Einfluss der Partikelgröße, der Struktur der Partikel, der Reaktionsbedingungen sowie des Trägermaterials. Dabei wurde deutlich, dass nicht nur die Selektivität zu Allylalkohol von diesen Parametern abhängt, sondern die Parameter sich untereinander beeinflussen. So verändern sich unter anderem die Struktur und die Größe der Metallpartikel mit den Reaktionsbedingungen oder durch das verwendete Trägermaterial.<sup>114</sup>

### 2.3.3 Bimetallische Katalysatoren

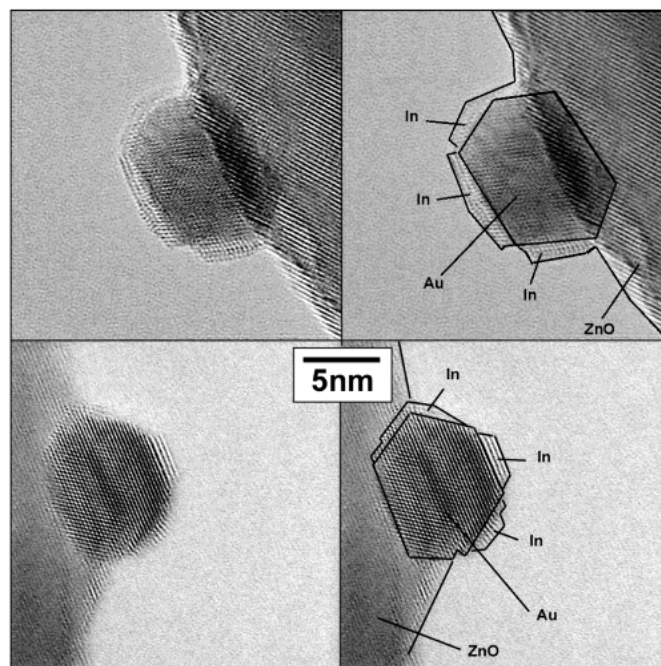
Anhand Tabelle 1 wird deutlich, dass bimetallische Katalysatoren sehr häufig für die Hydrierung von Acrolein eingesetzt werden. So wurde von Nagase et al.<sup>104</sup> ein Ag-Zn-Katalysator verwendet, an dem der Einfluss der Reaktionsparameter auf die Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol untersucht wurde. Diese Untersuchungen dienten dazu, die optimalen Bedingungen für die Reaktion an Ag-Zn-Katalysatoren zu ermitteln. Dabei ergab sich, dass durch die Zugabe von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen der Umsatz etwas absank (von 69,8 % auf etwa 65 %), jedoch eine Verbesserung der Selektivität zu Allylalkohol von 60,6 % auf 95 % erzielt werden konnte.<sup>104</sup>

Anhand der Untersuchungen an Rh-Sn/ $\text{SiO}_2$ -Katalysator<sup>111</sup> (siehe Kapitel 2.1.6) wird angenommen, dass ein Elektronentransfer von den Sn- zu den Rhodiumatomen stattfindet, durch den eine polare Oberfläche erhalten wird. Positiv geladene  $\text{Sn}^{\delta+}$ -Spezies führen dann zu einer Koordination der C=O-Gruppe über die freien Elektronen des Sauerstoffatoms, so dass diese für eine Hydrierung aktiviert wird.

Coq et al.<sup>109</sup> untersuchten neben der Katalyse auch die Adsorptionseigenschaften von Acrolein an  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{RuM}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Sb}$ ). Die Zugabe von Sn führte zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : TOF =  $6,2 \text{ h}^{-1}$ ;  $\text{RuSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : TOF =  $25,7 \text{ h}^{-1}$ ). Die Autoren nahmen an, dass sich ionisches  $\text{Sn}^{\delta+}$  bildete, wodurch es zu einer Polarisierung der Carbonylgruppe des Acroleins kam. Es wurde angenommen, dass Sn, die Wechselwirkung zwischen der C=C-Doppelbindung und Ru verringert, da eine bevorzugte Bildung des Allylalkohols beobachtet wurde ( $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $S_{\text{AyOH}} = 45,2 \%$ ;  $\text{RuSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $S_{\text{AyOH}} = 52,7 \%$ ).

Das Promotieren von Silber-Katalysatoren mit Indium ergab einen hervorragenden Katalysator für die Hydrierung von Acrolein, der bei fast vollständigem Umsatz eine Selektivität zu Allylalkohol von 60 % erzielte.<sup>118,119</sup> TEM-Messungen ergaben, dass eine enge Partikelgrößenverteilung vorlag ( $d = (5,0 \pm 1,5) \text{ nm}$ ). Des Weiteren konnte mit EDX-Untersuchungen (energiedispersive Röntgenanalyse) ein bimettallischer Charakter (Ag+In) für diesen Katalysator nachgewiesen werden. Anhand eines Reflexes im Röntgenpulverdiffraktogramm bei 250 °C wird angenommen, dass eine Legierung der Form  $\text{Ag}_3\text{In}$  vorlag. Eine solche Legierung scheint als ein polares Aktivzentrum zu fungieren, an dem eine bevorzugte Adsorption der C=O-Gruppe des Aldehyds stattfinden kann.

An einem Au-In-System<sup>115</sup> wurde ebenfalls eine höhere Selektivität ( $S_{\text{AyOH}} = 63,3 \%$ ) im Vergleich zum monometallischen Au-Katalysator ( $S_{\text{AyOH}} = 34,0 \%$ ) erhalten. Hochauflösende TEM-Aufnahmen konnten zeigen, dass sich eine selektive Bedeckung der Flächenplätze von Goldnanopartikeln durch In ergab.



**Abbildung 12: HRTEM-Aufnahmen von Au-In/ZnO: Rechts wurden die Strukturen zusätzlich umrandet.**<sup>115</sup>

Dabei blieben die Ecken und Kanten der Partikel frei, die als Aktivzentren für die Adsorption und Aktivierung der Carbonylgruppe identifiziert wurden.

An dem bimettallischen Ag-In-System wurden von Haass et al.<sup>12</sup> in situ-XAS und in situ-EXAFS Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde ein extra entwickelter

Reaktor verwendet, mit dem eine Untersuchung von Katalysatorpulvern mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie unter Reaktionsbedingungen möglich war. Mit diesen Untersuchungen sollten strukturelle Daten über den Katalysator während der Reaktion erhalten werden. Die XANES-Analyse<sup>12</sup> der Indiumspektren ergab im Rahmen dieser Untersuchungen, dass Indium weder im frisch hergestellten Katalysator noch unter Reaktionsbedingungen in einem rein metallischen Zustand vorlag. Silber verhielt sich dagegen auch unter Reaktionsbedingungen inert. Dies steht im Widerspruch mit der zuvor nachgewiesenen homogenen Silber-Indium-Legierung oder intermetallischen Verbindung, die allerdings durch ex situ-Untersuchungen gefunden wurde und somit den Ausgangszustand des Katalysators vor der Reaktion repräsentiert.<sup>118,119</sup>

Der Einsatz von in situ-EXAFS-Untersuchungen ergab für den AgIn/SiO<sub>2</sub>-Katalysator einen Partikeldurchmesser von  $1,09 \leq d \text{ [nm]} \leq 6,19$ . Dieser stimmte mit den Ergebnissen der TEM-Analyse ( $d = (5,0 \pm 1,5) \text{ nm}$ ) über ein.<sup>12</sup> Des Weiteren wurden die Ergebnisse so gedeutet, dass an Ag/SiO<sub>2</sub>- und AgIn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren unterschiedliche Adsorptionsgeometrien des Acroleins vorlagen. Durch die Adsorption von Acrolein an der Oberfläche des AgIn/SiO<sub>2</sub>-Katalysators kam es zu einem Elektronentransfer oder zumindest zu einer Polarisierung an dem adsorbierenden Ag-Atom. Dies wurde auch durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, bei denen in Gegenwart von Indium eine bevorzugte Bildung von Allylalkohol beobachtet wurde. Der Einsatz von Indium fördert somit die Adsorption von Acrolein an der Oberfläche des bimetallischen Katalysators. Aufgrund der Beobachtungen wurde angenommen, dass Indium unter Reaktionsbedingungen und unter reduzierenden Bedingungen einem oxidierten Zustand ( $\text{In}^{\delta+}$ ) besaß. Die Adsorption des Acroleins an ein solch positiv geladenes Zentrum führte dann zur Koordination über das Carbonylsauerstoffatom. Außerdem wurde der Bedeckungsgrad an Acrolein an der Oberfläche und die Bindungsstärke zwischen Acrolein und Silber durch In verstärkt, wodurch eine bevorzugte Hydrierung der Carbonylgruppe erzielt wurde.

### 2.3.4 Adsorptionsgeometrie von Acrolein

Die Adsorption von Acrolein, Allylalkohol, Propionaldehyd und n-Propanol an Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff wurde von Bailie et al.<sup>124</sup>

genauer untersucht, um herauszufinden, welche Adsorptionsspezies für die Hydrierung von Acrolein an diesen Katalysatoren wichtig sind. Von den verschiedenen Molekülen stellte sich Allylkohol als reaktivstes heraus. Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass die C=C-Doppelbindung bevorzugt hydriert wurde, so dass hauptsächlich Propionaldehyd und n-Propanol entstanden. Die Autoren nahmen an, dass Allylkohol direkt zu n-Propanol hydriert wurde und dies sowohl über Acrolein als auch Propionaldehyd als Zwischenstufen geschieht. Dabei ergab sich außerdem, dass die Anwesenheit von  $\text{Co}^0$  eine wichtige Rolle spielte, weil dieses in der Lage ist, Wasserstoff zu dissoziieren.

### *Druckabhängigkeit*

Anhand von vorhergehenden Untersuchungen<sup>3,12,16,114</sup> konnte bereits gezeigt werden dass die Adsorptionsgeometrie auch von Unterschieden in den Reaktionsbedingungen abhängt. An monometallischen Silberkatalysatoren konnten Zusammenhänge zwischen der Struktur und den katalytischen Eigenschaften beobachtet werden.<sup>4,17</sup> Die Hydrierung von Acrolein wurde in einem Druckbereich von 7,5 mbar bis zu 20 bar untersucht. Unterhalb von 100 mbar wurde nur Propionaldehyd als Produkt der Hydrierung gebildet. Oberhalb von 100 mbar wurde dann die Bildung von Allylkohol beobachtet. Dessen Selektivität zeigte einen Anstieg von 0 auf 44 % mit steigendem Druck.<sup>3,7,36</sup> Mit der Erhöhung des Druckes wird eine höhere Bedeckung der Silberoberfläche erreicht, die eine Änderung der Adsorptionsgeometrie bedingt. Dadurch wird Acrolein nicht mehr in der flachen Propionaldehyd-ähnlichen Geometrie an der Oberfläche adsorbiert und die Hydrierung der C=O-Doppelbindung wird möglich.

### *Vorbehandlung*

Auch die Vorbehandlung der Silberkatalysatoren kann die Selektivität zu Allylkohol beeinflussen. An Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ergab sich, dass eine Reduktion bei hoher Temperatur ( $\geq 500\text{ °C}$ ) zu einer partiellen Reduktion des Trägers führte.<sup>16</sup> Dadurch wurden die Silberpartikel zum Teil durch TiO<sub>x</sub>-Schichten bedeckt und dies führte zu einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI). Gleichzeitig ergab sich dadurch eine Erhöhung der Selektivität zu Allylkohol.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, spielt der Grad der Reduktion des Silbers ebenfalls eine Rolle bei der Hydrierung von Acrolein. So konnte eine

Luftbehandlung von Ag/ZnO-Katalysatoren zeigen, dass die Aktivität dadurch um das zwei- bis dreifache verbessert werden konnte.<sup>16</sup> So kann aufgrund des oxidierenden Charakters von Sauerstoff<sup>154</sup> der Oxidationszustand der Silberoberfläche verändert werden. Dies wiederum hat dann einen Einfluss auf den Umsatz an Acrolein und die Selektivität zu Allylalkohol.

Daraus lässt sich schließen, dass die Selektivität zu Allylalkohol durch mehrere Faktoren beeinflusst werden kann. Dazu gehören die Reaktionsbedingungen sowie die Metallpartikelgröße, die durch die Metallbeladung auf einem Träger, aber auch durch die Vorbehandlung verändert werden kann. Ebenso spielt die Metall-Träger-Wechselwirkung eine bedeutende Rolle für das Wachstum und die Struktur von Metallpartikeln. Zum Beispiel sind lewissaure und/oder brønstedsaure Zentren in der Lage, die elektronische Struktur der Metallpartikel zu verändern, wenn diese genügend klein sind.<sup>125,126,127,128</sup> Dadurch werden dann die katalytischen Eigenschaften des Katalysators verändert. Jedoch ergibt sich eine Abnahme dieses Effektes mit wachsender Partikelgröße.<sup>67</sup>

### **2.4 Einfluss der Acidität des Trägermaterials auf Hydrierreaktionen**

Die Verwendung von aciden Trägermaterialien ist für Hydrierkatalysatoren eher selten. Solche Materialien, wie z.B. Zeolithe, sind für den Einsatz als Katalysatoren in der Öltraffinerie, Petrochemie und organischer Synthese von Fein- und Spezialchemikalien bekannt.<sup>26</sup>

Oxidische Trägermaterialien, die acide Plätze auf der Oberfläche besitzen, können entweder selbst zur Reaktion beitragen, in dem sie als Promoter z.B. die Carbonylgruppe über Lewis-acide Plätze aktivieren können, oder sind in der Lage, die aufgebrachte Metallkomponente zu beeinflussen, d.h. den Bildungsprozess von Metallclustern und die Verteilung des Metalls.<sup>26,129</sup> Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es aufgrund der Acidität des Trägermaterials zu einem Elektronentransfer zwischen dem Träger und der Metallkomponente kommen kann.<sup>126</sup> Ebenso ist eine Polarisierung des Metalls durch benachbarte Kationen möglich und es kann zu einer Änderung des Ionisierungspotentials des Metalls kommen. Diese Änderung wird durch eine Verschiebung der Zustandsdichte des d-

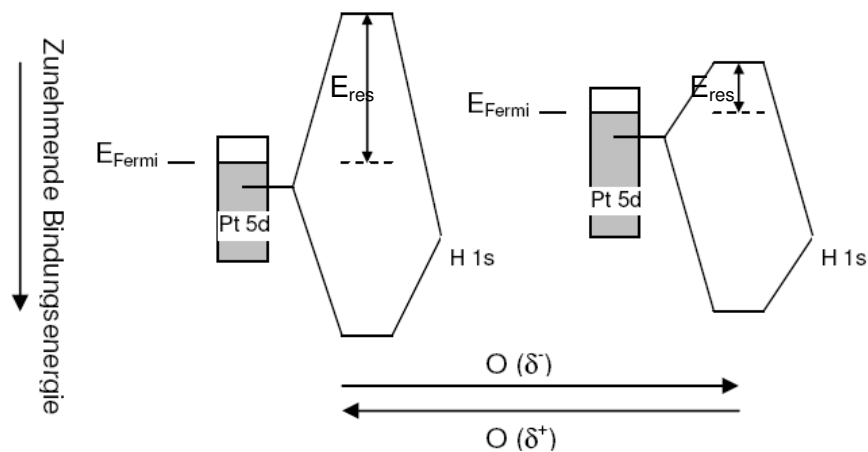
Bandes des Metalls hervorgerufen.<sup>130,131,132,133</sup> Dies führt zu Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften eines solchen Systems in z.B. Hydrogenolyse- und Hydrierreaktionen, da die Wasserstoffkapazität des Metalls durch den aciden Träger verändert wird.<sup>126</sup>

Der Einfluss der Vorbehandlung auf die aciden Eigenschaften eines Trägers wurde unter anderem in einem Review von Corma<sup>134</sup> behandelt. Dabei berichteten die Autoren über die Herstellung von säulenförmigen Aluminiumtonerden, die über die Bildung und Alterung von Hydroxy-Alumina-Oligokationen und einer anschließenden Reaktion mit Ethoxysiloxan ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) gebildet wurden. Deren Aciditäten wurden dann durch eine Variation des Si/Al-Verhältnisses verändert. Dabei ergab sich, dass diese säulenförmigen Hydroxy-Silica-Alumina-Tonerden hauptsächlich Lewis-acide Plätze besaßen. Dieses Phänomen schien vom Si/Al-Verhältnis unabhängig zu sein. Des Weiteren wurde der Einfluss der Kalzinierungsbedingungen auf säulenförmige Aluminiumtonerden untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass eine Kalzinierung der Proben in Vakuum oder in Luft zu einer Verringerung an aciden Hydroxylgruppen und somit an Brønsted-aciden Plätzen führte. Ab Kalzinierungstemperaturen von 500 °C waren die Brønsted-aciden Plätze praktisch verschwunden.

Koningsberger et al. und Oudenhuijzen et al.<sup>125,126,127,128</sup> untersuchten mit Hilfe von DFT-Berechnungen und Röntgenadsorptionsspektroskopie (EXAFS und XANES) den Einfluss von aciden Trägermaterialien auf die aufgebrachte Metallkomponente. Dabei stellten die Autoren fest, dass der Einfluss der Acidität auf das Metall von dessen Partikelgröße abhing. Es wird angenommen, dass die Metall-Träger-Wechselwirkung ab einer Partikelgröße von > 2,5 nm abnimmt.<sup>126</sup> Belegen konnten die Autoren diese Abhängigkeit in mehreren Veröffentlichungen mit Hilfe der Untersuchung der  $\text{H}_2$ -Chemisorptionseigenschaften von Pt-Clustern, die sich auf aciden Trägern befanden. Dabei wurden die elektronischen Eigenschaften des Metallclusters durch die negative Partialladung am Sauerstoffatom des Trägers beeinflusst. Diese Metall-Träger-Wechselwirkung führte zu Änderungen der  $\text{H}_2$ -Adsorptionseigenschaften. Anhand der Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und  $\text{CH}_x$  ( $x=2,3$ ), die mittels Röntgenadsorptionsspektren der Pt  $\text{L}_3$ - und  $\text{L}_2$ -Kanten von Koningsberger et al.<sup>135</sup> untersucht wurden, konnte auf einen direkten Einfluss des



Trägers auf die elektronische Struktur des aufgebracht Platins hingewiesen werden. Untersuchungen mittels AXAFS (atomare Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse) dienen dazu, den Einfluss der Acidität auf die Pt-Partikel und damit auf die katalytischen Eigenschaften genauer untersuchen zu können. AXAFS bietet direkte Informationen über den allgemeinen Wandel in der Elektronenaffinität von Platinmetallpartikeln. Der Abstand zwischen den Platinatomen des Partikels wird besonders in der Nähe der Grenzfläche zwischen Metall und Träger stark beeinflusst. Die negative Partialladung am Sauerstoffatom des Trägers verschiebt die Position des an der Wechselwirkung mit Wasserstoff beteiligten d-Orbitals des Metalls zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Energielage des an der Wechselwirkung beteiligten H-1s-Orbitals bleibt dabei unverändert.



**Abbildung 13: Schema der Pt-H-Bindung als Funktion der Trägereigenschaften.**<sup>135</sup>

Dadurch nimmt die Differenz in der Energie des Pt-H-Bindungszustandes in Bezug auf das Fermi-niveau ( $E_{res}$ ) ab und die Stärke der Pt-H-Bindung wird geringer.<sup>135</sup> Umgekehrt führt die Anwesenheit von positiv geladenen Atomen, wie  $Al^{3+}$  im Trägermaterial zu einem Anstieg der Bindungsenergie der d-Orbitale des Metalls an der Oberfläche. Mit diesem Anstieg der Bindungsenergie nimmt die Stärke der Pt-H-Bindung zu.

Die Untersuchungen von Oudenhuijzen et al.<sup>136</sup> ergaben, dass die Bedeckung der Pt-Oberfläche mit Wasserstoff oder Sauerstoff von der Acidität des Trägermaterials abhängt. Der Einfluss der Acidität war im Fall der Adsorption von Kohlenwasserstoffen ( $CH_x$ ) wesentlich geringer. Unterschiede im katalytischen Verhalten solcher Systeme in Reduktions- oder Oxidationsreaktionen, die durch die Acidität hervorgerufen wurden, resultierten infolgedessen aus der Änderung in der Bedeckung der Oberfläche mit den Reaktanden.

Für die Hydrogenolyse von Neopentan, die von Foger et al.<sup>137</sup> untersucht wurde, ergab sich ebenfalls, dass die Wasserstoffbedeckung einen direkten Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Metall-Bindung besaß und dass es dadurch zu einer Änderung der Aktivierungsenergie der Reaktion kam. Mit sinkender Pt-Partikelgröße wurde der Einfluss des aciden Trägermaterials größer und damit die Wechselwirkung der Orbitale des Metalls mit denen des Neopentans an der Oberfläche des Metalls stärker.

Auch die Hydrierung von Zimtaldehyd<sup>138</sup> wurde durch veränderte Aciditäten des Trägermaterials beeinflusst. Die Autoren kamen in ihren Untersuchungen zu dem Schluss, dass eine hohe Konzentration an Brønsted-aciden Plätzen der Katalysatoren zu einer Erhöhung der Aktivität und zu einer Verringerung der Selektivität zum allylischen Alkohol führte. Anhand von Ergebnissen aus der Literatur<sup>60</sup> nahmen die Autoren an, dass mit zunehmender Basizität des Trägermaterials eine Zunahme der Elektronendichte an den Metallpartikeln erfolgt. Infolgedessen wurde die Wahrscheinlichkeit der Aktivierung der C=C-Bindung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds geringer. Die Verwendung von Ru/Y- und Ru/MCM-41-Katalysatoren in der Hydrierung von Zimtaldehyd ergab ebenfalls eine Zunahme der Selektivität zum Zimtalkohol mit sinkender Acidität der Katalysatoren.<sup>139</sup> Die Autoren wiesen jedoch daraufhin, dass die Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden ein komplexer Prozess ist, der auch durch viele andere Faktoren beeinflusst wird.

Anhand der simultanen Hydrierung von Toluol und Naphtalen in Gegenwart von Dibenzothiophen wurde von Venezia et al.<sup>140</sup> der Effekt der Acidität auf Au-Pd-Katalysatoren, die auf amorphen  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Materialien mit variierenden Aluminagehalt geträgert waren, untersucht. Dabei kamen die Autoren zu dem Schluss, dass die Konzentration der mittelstarken aciden Plätze mit der Aktivität in der Hydrierung zusammenhing. Veränderungen in den elektronischen Eigenschaften der Metallatome durch die Einwirkung der aciden Plätze wurden auf intermetallische Wechselwirkungen zurückgeführt. Somit wurde die Aktivität der Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffe durch das acide Trägermaterial erhöht. Außer der Erklärung, dass die elektronischen Eigenschaften der aufgebrauchten Metallpartikel durch die Acidität des Trägers beeinflusst werden, wurde von den Autoren angenommen, dass die Acidität auch den Spillover von Wasserstoff beeinflusst.

Existieren somit aktive Plätze auf dem oxidischen Träger, an denen die aromatischen Kohlenwasserstoffe adsorbieren können und ist zusätzlich aktivierter Wasserstoff an der Metalloberfläche vorhanden, kann eine erhöhte Aktivität an der Metall-Träger-Grenzfläche beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die höhere Aktivität bei der Verwendung von sauren Trägermaterialien, durch die Bildung von Carbokationen an den sauren Plätzen des oxidischen Trägers hervorgerufen wurde, welche dann mit Wasserstoff, der von der Metalloberfläche übertragen wird, reagieren können.<sup>141,142</sup>

Die Untersuchungen von Kalevaru et al.<sup>143</sup> an Pd-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägern in der Acetoxylierung von Toluol ergaben, dass die Aktivität der Katalysatoren sowohl von der Pd-Partikelgröße als auch von der Lewis-Acidität des Trägers abhing. Die Acidität des Trägers war dabei nach der Metallpartikelgröße die wichtigste Einflussgröße. XPS-Untersuchungen zeigten, dass die Reduzierbarkeit des Metalls durch das Trägermaterial beeinflusst wurde.

Folglich können saure Trägermaterialien die elektronische Struktur der aufgetragenen Metallkomponente beeinflussen, durch die eine veränderte Adsorption der Reaktanten verursacht wird. Zusätzlich kann das Trägermaterial auch den Spillover von dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff vom Metall auf das Trägermaterial beeinflussen.<sup>144</sup> Beide Effekte führen zu veränderten Aktivitäten sowie Selektivitäten, auch in der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden. Dabei sollte aber beachtet werden, dass der Einfluss des Trägermaterials auf das katalytische Verhalten von Katalysatoren mit steigender Metallpartikelgröße wieder abnehmen kann.

## **2.5 Subsurface-Sauerstoff**

### **2.5.1 Bedeutung für die Katalyse**

Die Aktivität sowie die Selektivität der Hydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren hängen nicht nur vom Druck und der Beschaffenheit des Katalysators ab, sondern werden auch durch den Grad der Reduktion des Silbers bestimmt. Des Weiteren ist es möglich, durch eine regenerative Sauerstoffbehandlung die anfängliche Aktivität von deaktivierten Silberkatalysatoren nicht nur wiederherzustellen, sondern auch noch erheblich zu erhöhen und die Selektivität zu Allylalkohol zu verbessern.<sup>7,145</sup>

Sauerstoff ist eines der wenigen Gase, welches in der Lage ist, an Silberoberflächen bis zum Erreichen einer Monolage zu adsorbieren.<sup>146</sup> Dabei entstehen verschiedene Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von Silber. Die Wechselwirkung der verschiedenen Sauerstoffspezies mit der Metalloberfläche hatte bereits in den letzten Jahrzehnten große Aufmerksamkeit bei der Betrachtung von Oxidationsreaktionen, wie Epoxidierung etc., erhalten, da die Aktivität und die Selektivität durch diese Spezies beeinflusst werden können<sup>23,147</sup>.

Die Epoxidierung von Ethylen ist eine struktursensitive Reaktion, d.h. die Struktur der Katalysatoroberfläche, die Partikelgröße und die Morphologie können in Zusammenhang mit der Aktivität gebracht werden.<sup>148</sup> Um die genaue Position des adsorbierten Sauerstoffs und den Einfluss der einzelnen Spezies auf die katalytischen Reaktionen besser beleuchten zu können, wurden neben vielen analytischen Methoden, zu denen die O<sub>2</sub>-Chemisorption, TPD, TPR, TEM, XPS, etc.<sup>23,24,149,150,151</sup> zählten auch zusätzlich theoretische Berechnungen<sup>21,145,152,153</sup> durchgeführt. Letztere beschäftigten sich mit der Kinetik und dem Mechanismus der Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff an Silberoberflächen sowie mit der Bildung von Subsurface-Sauerstoff.

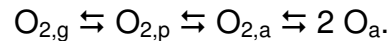
### 2.5.2 Sauerstoffspezies

Die verschiedenen Sauerstoffspezies, die auf der Oberfläche von Silber entstehen können, hängen sowohl von den Bedingungen vor und während der Chemisorption als auch von der Struktur der Silberoberfläche ab. Viele Autoren<sup>23,24,147,154,155</sup> haben sich bereits mit der Adsorption von Sauerstoff an Silber und den dabei entstehenden Spezies beschäftigt, die sich in vier Kategorien einteilen lassen.<sup>147,156</sup> Dazu gehören physisorbierter molekularer Sauerstoff, chemisorbierter molekularer Sauerstoff, chemisorbierter atomarer Oberflächensauerstoff und atomarer Subsurface- und Volumensauerstoff. Die Besetzung dieser Zustände hängt vom Sauerstoffdruck, von der Temperatur, der kristallographischen Beschaffenheit der Silberoberfläche, der Defektdichte und der Vorbehandlungsgeschichte ab.

Eine genaue Betrachtung der verschiedenen Sauerstoffspezies, die sich auf der Oberfläche von Silber bilden, erfolgte von Campbell<sup>157</sup> mittels der thermischen

Desorptionsspektroskopie (TDS), Auger- und Photoelektronenspektroskopie sowie der Beugung von niederenergetischen Elektronen (low-energy electron diffraction (LEED)) an Ag(111) und Ag(110)-Oberflächen.

Es wird angenommen, dass die verschiedenen Zustände an beiden Silberoberflächen nacheinander in der folgenden Reihenfolge besetzt werden:



Bestätigt wurde dies anhand der ermittelten Aktivierungsenergien für die Adsorption, Desorption und Dissoziation, die an den beiden Ag(111)- und Ag(110)-Oberflächen nicht sehr weit auseinander lagen.

Bukhtiyarov et al.<sup>158</sup> erweiterten diese Reihenfolge indem sie davon ausgingen, dass die atomar adsorbierte Spezies sich nicht nur auf der Oberfläche befinden kann, sondern auch in das Metallgitter eindringen und unterhalb der Oberfläche sitzen kann. Anhand von TPD-Untersuchungen ergab sich, dass diese Spezies im Vergleich zu Oberflächensauerstoff schwerer zu entfernen war. Aus winkelabhängigen XPS-Untersuchungen, aus denen die Autoren Tiefe-Konzentrationsprofile erstellten, ging ebenso hervor, dass sich Sauerstoffspezies zwischen der obersten und der zweiten Silberschicht befanden.

### 2.5.3 Steigerung der O<sub>2</sub>-Kapazität

Auroux et al.<sup>148</sup> erhielten in ihren O<sub>2</sub>-Chemisorptionsexperimenten an Silberkatalysatoren, die auf SiO<sub>2</sub> aufgebracht waren, bei 200 °C aufgrund von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen eine verstärkte Aufnahme von Sauerstoff von bis zu vier Monolagen. Auch Meima et al.<sup>23,150</sup> stellten fest, dass durch die Anwesenheit von solchen Rückständen die Diffusion von Sauerstoff unter die Oberfläche während der O<sub>2</sub>-Chemisorption verstärkt und damit die O<sub>2</sub>-Chemisorptionskapazität erhöht werden konnte.

Auch Vorbehandlungen in Sauerstoff oder Wasserstoff konnten zu einer gesteigerten Aufnahme an Sauerstoff führen, die zum Teil die Bedeckung mit Sauerstoff von einer Monolage überschritt.<sup>148,154,159</sup> Dies wurde von Kagawa et al.<sup>154</sup> auf den oxidierenden Charakter des Sauerstoffs zurückgeführt, der auch als Pseudoradikal bezeichnet wird. Die Wechselwirkung zwischen Silber und Sauerstoff kann als Redoxreaktion betrachtet werden, bei der ein Elektronentransfer von Silber zu Sauerstoff aufgrund

der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs stattfindet. Dies führt dann zu einer Veränderung des Oxidationszustandes der Silberoberfläche.

Mit der Hilfe einer  $H_2$ -Titration im Anschluss an die  $O_2$ -Chemisorption an Silberoberflächen konnte untersucht werden, ob an diesen Subsurface-Sauerstoff vorlag. Denn Sauerstoff, der in die Silberpartikel hinein diffundiert, reagierte im Anschluss nicht mit Wasserstoff. Somit wird angenommen, dass sich unter der Oberfläche „Subsurface“- oder „Volumen“-Sauerstoff ausbildete, der nur schwer wieder zu entfernen ist. Ein solches Verhalten scheint bei großen Partikeln ausgeprägter zu sein als bei kleineren.<sup>155</sup>

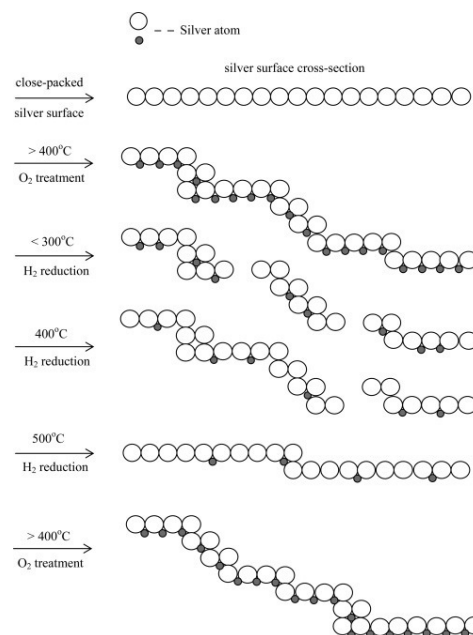
### 2.5.4 Facettierung der Silberoberfläche durch Sauerstoff

Durch entsprechende Vorbehandlungen ist es möglich, die Struktur der Silberoberfläche zu modifizieren, wodurch die Besetzung mit den unterschiedlichen Sauerstoffspezies beeinträchtigt werden kann. Sandler et al.<sup>160</sup> beobachteten eine Veränderung des fcc-Gitters von Silber durch eine Vorbehandlung in Sauerstoff bei 500 °C. Es kam dadurch zu einer Stabilisierung der (111)- und der (110)-Facetten. Diese strukturellen Veränderungen waren reversibel.

Die Facettenbildung konnte von Meima et. al.<sup>149</sup> damit bestätigt werden, dass nach dem Aufheizen von Silberkatalysatoren in verschiedenen Atmosphären, trotz gleich bleibender Partikelgröße, Unterschiede im Chemisorptionsverhalten beobachtet werden konnten. Im Fall von  $Ag/TiO_2$ -Katalysatoren waren die Partikel durch eine Oxidation bei 400 °C stabil im Gegensatz zu  $Ag/Al_2O_3$ -Katalysatoren, bei denen ein Sintern durch eine Wanderung der Silberatome erfolgte. Der adsorbierte Sauerstoff war in der Lage, die Oberflächenspannung des Silbers herabzusetzen und erleichterte dadurch die Beweglichkeit der Silberoberflächenatome.<sup>149,154</sup> Das Trägermaterial hatte dabei einen zusätzlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer solchen Bewegung auf der Oberfläche.

Qu et al.<sup>161</sup> erstellten anhand von Untersuchungen an  $Ag/SiO_2$ -Katalysatoren ein Schema zur Beschreibung der Umverteilung und Umstrukturierung von Silberoberflächen (siehe Abbildung 14). Durch die Kalzinierung bei hohen

Temperaturen wurden Facetten mit hohen Indexebenen gebildet, die Silberatome mit einer niedrigen Koordinationszahl an der Oberfläche besaßen. Das bedeutet, dass die Aufnahme von Sauerstoff zu einer Aufweitung der Silberoberfläche durch die Bildung einer oxid-ähnlichen Phase führte und die Silberoberfläche aus Terrassen, Ecken und Kanten bestand.<sup>162</sup> Solche Oberflächenstrukturen sind anscheinend nur in Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff stabil. Eine Reduktion bei Temperaturen zwischen 100-300 °C führte dann zu einer Entfernung der Subsurface-Sauerstoffatome und gleichzeitig zu einem Aufbrechen der Ag-Oberfläche, aufgrund dessen die kleineren Silberpartikel entstanden. Bei höheren Reduktionstemperaturen ( $\geq 300$  °C) kam es zu einer Agglomeration und die Silberoberfläche kehrte in die thermodynamisch stabilste und dicht gepackte Struktur zurück. Die geringere Sauerstoffkapazität nach einer Reduktion bei 500 °C erklärt sich dann mit der entsprechend höheren Menge an Subsurface-Sauerstoff, der entfernt wurde. Diese strukturellen Änderungen waren reversibel.



**Abbildung 14: Oberflächenrestrukturierung, Bildung von Subsurface-Sauerstoff und die Umverteilung von Silberpartikeln unter dem Einfluss von Sauerstoff/Wasserstoff-Zyklen.<sup>161</sup>**

Die Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff erleichterte die Migration von weiterem Sauerstoff in das Volumen und beeinflusste die Adsorptionseigenschaften der direkt darüber liegenden Silberatome.

Mittels Raman-Spektroskopie und TPD-Experimenten wurde versucht, an elektrolytischem Silber die verschieden adsorbierten Sauerstoffspezies zu

identifizieren.<sup>156</sup> Eine genauere Untersuchung der Oberflächenstruktur ergab, dass Subsurface-Sauerstoff in den Oktaederlücken von Ag(111) sitzt, wenn diese Proben einen hohen Anteil an Korngrenzflächen und anderen strukturellen Verformungen enthalten. Dies bestätigt die Annahme, dass nur an Defektstellen von Ag(111) eine Diffusion von Sauerstoff in das Volumen möglich ist.

Im Fall von Ionenkristallen ist das Radienverhältnis ( $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ ) bestimmend für die Struktur die ausgebildet wird. Liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von 0,73-0,414, dann wird ein Kristall mit der Koordinationszahl 6 gebildet, in dem die Kationen eine kubisch-flächenzentriertes Gitter ausbilden in dessen Oktaederlücken sich dann die Anionen befinden. Aus der Berechnung des Radienverhältnisses, aus dem Kovalenzradius des Sauerstoffs ( $r_{\text{O}^-} = 66 \text{ pm}$ ) und dem Atomradius ( $r_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$ ) des Silbers, die von Rehren et al.<sup>147</sup> durchgeführt wurde, ergab sich ein Wert von 0,458. Dies Ergebnis zeigt, dass Sauerstoff perfekt in die Oktaederlücken des Silber-fcc-Gitters hinein passt.

### 2.5.5 Einfluss auf Aktivität

Theoretische Berechnungen von Xu et al.<sup>145</sup> zeigten, dass die Bildung von Subsurface-Sauerstoff eine drastische Aktivitätssteigerung zur Folge hatte. Die Adsorption von kleinen Molekülen und Atomen sowie die Dissoziation von  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  wurden durch die Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff erleichtert. Die Autoren stellten fest, dass die Dissoziationsprodukte durch diesen besser stabilisiert wurden als die zuvor molekularen Spezies.

### 2.5.6 Einfluss auf die Aktivierung von Wasserstoff

Theoretische Betrachtungen der Aktivierung von molekularem Wasserstoff an Silberkatalysatoren ergaben, dass oxidierte Oberflächen der Form  $\text{p}(2 \times 1)\text{O}/\text{Ag}(110)$  die Dissoziation von Wasserstoff kinetisch bevorzugten, da sie an solchen Oberflächen exotherm verläuft ( $\Delta G = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und nicht wie im Fall von reinen Ag(110)-Oberflächen endotherm ( $\Delta G = \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Dissoziation von  $\text{H}_2$  ist in beiden Fällen ein aktivierter Prozess und die Aktivierungsenergie sinkt im Fall einer oxidierten Oberfläche von  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab.<sup>152</sup> Wasserstoffatome, die



sich in einer Mulde zwischen drei Silberatomen befanden, schienen thermodynamisch am stabilsten zu sein. Durch die Adsorption von Wasserstoff an der oxidierten Oberfläche wurden erhebliche Änderungen der Struktur der Ag-O-Reihe verursacht. Sauerstoffatome mit adsorbiertem Wasserstoff wurden von der Substratoberfläche weg verschoben und der Ag-O-Abstand verlängerte sich.

Es wurde angenommen, dass der Mechanismus der H<sub>2</sub>-Aktivierung in zwei Schritten erfolgt.<sup>163</sup> An einem Aktivzentrum, das für die Bildung eines Übergangszustandes am besten geeignet war, fand eine Wechselwirkung des Wasserstoffsmoleküls mit einem Sauerstoffatom und mit einem Silberatom statt. Voraussetzung für diese Wechselwirkung war, dass das Sauerstoffatom und das Silberatom direkt benachbart waren. Dies verursachte eine Aufweitung des H-H-Abstands, bis das Molekül schließlich gespalten wurde. Die Bindung eines Wasserstoffatoms an ein Silberatom war wesentlich schwächer als die an ein Sauerstoffatom der Ag-O-Reihe. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Anwesenheit von Sauerstoff an Silberoberflächen erforderlich ist, um die Neigung zur H<sub>2</sub>-Dissoziation solcher Oberflächen zu erhöhen.

Aus der Literatur geht somit hervor, dass Subsurface-Sauerstoff, der an Silberkatalysatoren durch die Behandlung mit Sauerstoff gebildet wurde, einen wichtigen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche und auf das katalytische Verhalten der Katalysatoren besitzt. Insbesondere der Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Aktivierung sollte im Fall von Hydrierungen eine große Rolle spielen.

### 3. Aufgabenstellung

Das katalytische Verhalten von Katalysatoren in der Heterogenen Katalyse kann durch die verschiedensten Effekte verändert werden. Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, welchen Einfluss acide Eigenschaften des Trägermaterial auf das katalytische Verhalten von Silberkatalysatoren besitzen. Des Weiteren soll sich mit der Frage beschäftigt werden, wie sich die Aktivität und die Selektivität von Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durch eine oxidative Vorbehandlung beeinflussen lassen.

Als Testreaktion für diese Untersuchungen soll die Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol dienen. Wie bereits aus Kapitel 1 bekannt ist, kann diese Reaktion im Fall von Silberkatalysatoren als klassische Parallelreaktion betrachtet werden. Es ist dabei von Interesse herauszufinden, wie die Selektivitäten zu den beiden Hauptprodukten Allylalkohol und Propionaldehyd durch die oben genannten Einflussgrößen, Acidität und oxidative Vorbehandlung, beeinflusst werden.

Infolgedessen soll eine Reihe von Ag-Katalysatoren auf gemischten Trägermaterialien von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt werden, die sich durch die Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisses unterscheiden sollen. Damit soll der Einfluss der Acidität, hervorgerufen durch das Trägermaterial, untersucht werden.

Der Einfluss, den eine oxidative Vorbehandlung auf das katalytische Verhalten ausübt, soll an einem 5 Ma-% Silber auf SiO<sub>2</sub>-Katalysator untersucht werden. Dieser wurde mittels der „incipient wetness“-Methode präpariert. Die Verwendung von Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>) als Trägermaterial liegt darin begründet, dass dieses inert ist und dass weder Sauerstoff<sup>163</sup> noch Wasserstoff bei den hier verwendeten Reaktionstemperaturen daran adsorbiert werden können.<sup>4,16</sup>

Zur Charakterisierung der Silberkatalysatoren soll die Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) verwendet werden, um damit die Silberpartikelgrößen und gegebenenfalls die Struktur und Form der Silberpartikel zu bestimmen. Es soll ermittelt werden, ob die Partikelgröße sowie die strukturelle Beschaffenheit der Partikeloberfläche im Fall der Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren einen zusätzlichen

Einfluss auf die Katalyse haben können. Außerdem soll im Fall der Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren untersucht werden, ob die Sauerstoffvorbehandlung einen Einfluss auf die Silberpartikelgrößen und deren Struktur besitzt und ob sich diese Parameter durch die Hydrierung von Acrolein im Anschluss an die oxidative Vorbehandlung verändern.

Des Weiteren gilt es, die Acidität bzw. die aciden Zentren der Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit geeigneten Analysemethoden zu ermitteln. Dazu sollen die Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin (Pyridin-IR) und die Temperaturprogrammierte Desorption von zuvor adsorbiertem Ammoniak (NH<sub>3</sub>-TPD) zum Einsatz kommen. Anhand der Ergebnisse der Charakterisierung der Oberflächen soll dann eine Korrelation mit den Ergebnissen der Katalyse ermittelt werden.

## 4. Experimentelle Durchführung

### 4.1 Herstellung der Katalysatoren

#### 4.1.1 Präparation der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Ag-Partikelgröße und die Struktur der Oberfläche der Partikel eines Katalysators lassen sich z.B. durch die Syntheseart, durch den Precursor sowie durch die Vorbehandlung beeinflussen. Ein weiterer Parameter, welcher die Silberpartikelgröße oder auch die Oberflächenstruktur der Silberpartikel beeinflussen kann, ist, wie zuvor erläutert, die Acidität des Trägermaterials (Kap. 2.4).

Es wurde daher eine Reihe von Silberkatalysatoren mit einem variierenden SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis mittels Co-Fällung aus einer 25 %-igen Ammoniaklösung synthetisiert.<sup>164,165</sup> Durch die unterschiedlichen SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisse sollte die Acidität des Trägermaterials variiert werden. Es wurden definierte Mengen an Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99,999 %, Alfa Aesar) und AgNO<sub>3</sub> (≥ 99,9 %, Roth) in destilliertem Wasser gelöst und dieses Gemisch unter Rühren zu einer 25 %-igen Ammoniaklösung gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe einer definierten Menge an 30 wt-% Silica-Sol (Ludox AS-30 colloidal, Aldrich Co.) zur Reaktionsmischung, die daraufhin in einem 60 °C warmen Wasserbad eingedampft wurde, bis sich ein Gel gebildet hatte. Dieses Gel wurde dann bei 110 °C in einem Vakuumtrockenschrank für mindestens 12 h getrocknet. Der resultierende Feststoff wurde zu Partikeln ≤ 500 µm gemörsert und für 2 h in Luft bei 500 °C kalziniert. In der folgenden Tabelle sind die Anteile an SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der verschiedenen Träger zusammen mit den entsprechenden Katalysatorbezeichnungen aufgelistet.

**Tabelle 2:** Zusammensetzung des Trägermaterials der entsprechenden 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

| Ag-Nitrat<br>[g] | Silica-Sol<br>[ml] | SiO <sub>2</sub> -Anteil<br>[%] | Al-Nitrat<br>[g] | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil<br>[%] | Katalysatorbezeichnung                                       |
|------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|---|--|
| 1,58             | 0                  | 0                               | 29,43            | 100   | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P  |
| 1,58             | 2,67               | 20                              | 23,55            | 80  | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P  |
| 1,58             | 5,33               | 40                              | 17,66            | 60  | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P  |
| 1,58             | 8,0                | 60                              | 11,77            | 40  | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P  |
| 1,58             | 10,67              | 80                              | 5,89             | 20  | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P  |
| 1,58             | 13,33              | 100                             | 0                | 0   | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P |

### 4.1.2 Präparation der 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren

Ein Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit einer Metallbeladung von 5 % wurde mittels “incipient wetness” (IW) präpariert. Das Siliziumdioxid stammte von Johnson Matthey und besitzt ein Porenvolumen von 2,1 mg l<sup>-1</sup>. Eine Kornfraktion von 200 – 500 µm wurde durch Mörsern und Sieben erhalten und im Trockenschrank über Nacht bei 110 °C getrocknet. Als Silberprecursor wurde Ag-Lactat (≥ 99,9 %, Roth) verwendet, das in einem Ultraschallbad in destilliertem Wasser aufgelöst wurde. Die verwendete Flüssigkeitsmenge entsprach dem Porenvolumen des Trägers. Da eine vollständige Auflösung des Silbersalzes nicht möglich war, wurden einigen Tropfen Milchsäure<sup>166</sup> zugegeben. Dies diente dazu, die Löslichkeit des Laktats zu verbessern. Tropfenweise wurde diese Precursorlösung dann gleichmäßig auf den getrockneten Träger aufgebracht. Im Anschluss wurde der Vor-Katalysator für 3 h in einem Vakuumtrockenschrank bei 80 °C getrocknet und dann in Wasserstoffstrom (215,45 ml min<sup>-1</sup>) bei 325 °C für 2 h reduziert. Die Reduktion wurde zusätzlich vor jeder katalytischen Untersuchung in situ wiederholt, um eine Veränderung durch Luftsauerstoff weitestgehend ausschließen zu können.

Obwohl Silberlactat eine schlechtere Löslichkeit als Silbernitrat besitzt, ist dessen Verwendung in der Präparation bevorzugt, da es während des Trocknens schneller wieder kristallisiert und es so zu einem gleichmäßigeren Aufbringen des Silbers kommt. Dies wiederum bedingt kleinere Silberpartikel und dadurch werden aktivere Katalysatoren erhalten.<sup>36,148</sup>

#### *Vorbehandlung*

Die einzelnen Vorbehandlungen und deren Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** In dieser Arbeit durchgeführte Vorbehandlungen des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysators.

| Katalysator  | Vorbehandlung  |            |        | Katalysator-Bezeichnung            |
|--|----------------|------------|--------|------------------------------------|
|  | Gas            | Temperatur | Dauer  |                                    |
| 5 wt-% Ag auf SiO <sub>2</sub> aufgebracht<br>mittels incipient wetness und<br>anschließend reduziert bei 325 °C<br>(5 Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325) | O <sub>2</sub> | 250 °C     | 15 min | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 |
|  | O <sub>2</sub> | 250 °C     | 15 min | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 |
|  | H <sub>2</sub> | 250 °C     | 1h     | R250                               |
|  | O <sub>2</sub> | 250 °C     | 15 min | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 |
|  | H <sub>2</sub> | 325 °C     | 1h     | R325                               |

Die Sauerstoffvorbehandlung wurde extern in einer Formierapparatur durchgeführt. Anschließend wurden die Proben in einem computerkontrollierten Strömungsrohrreaktor transferiert, der in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist. In einigen Fällen erfolgte direkt vor der katalytischen Untersuchung nochmals eine Reduktion in Wasserstoff.

## **4.2 Charakterisierung der Katalysatoren**

### **4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie**

Die Bestimmung von mittleren Silberpartikelgrößen erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dazu wurde ein JEM-3010 Elektronenmikroskop von JEOL mit 300 keV Beschleunigungsspannung verwendet. Die Proben wurden mit Ultraschall in Methanol dispergiert und tropfenweise auf ein mit Kohle beschichtetes Kupfer-TEM-Netzchen aufgebracht. Für die Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden mindestens 300 Partikel evaluiert. Mittels dieser TEM-Untersuchungen sollte die Veränderung der Partikelgröße durch Kalzinierung, H<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>-Vorbehandlung und durch die katalytische Reaktion selbst untersucht werden.

Für ausgewählte Silberkatalysatoren erfolgte eine Untersuchung mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM). Dazu wurde ein Philips CM 200 FEG ST verwendet, das mit einer Korrekturereinheit für sphärische Abweichungen ausgestattet ist. Dadurch wird eine verbesserte Auflösung des Mikroskops erhalten und gleichzeitig eine genauere Interpretation der TEM-Aufnahmen möglich.

### **4.2.2 BET-Oberflächen**

Die Ermittlung von BET-Oberflächen erfolgte mit einer Fisons Sorpotomatic 1900. Mit Hilfe der Software WinADP (Advanced Data Processing), v4.0-Rev.1.123, der Firma CE Instruments wurden die Messungen ausgewertet und die BET-Oberflächen bestimmt.

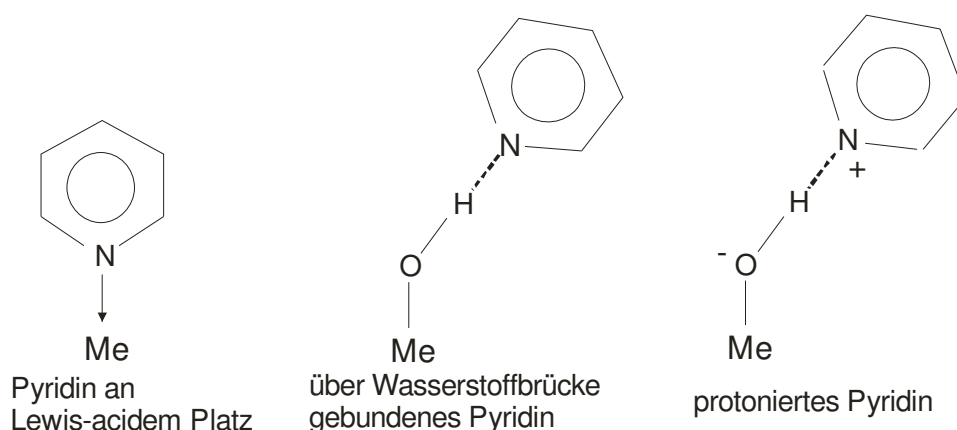
### 4.2.3 Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma ICP-OES) ist eine Elementaranalyse und diente der Bestimmung des tatsächlichen Silbergehaltes der Katalysatoren. Nach dem Aufschluss der Katalysatoren in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  (3:5) in einem Mikrowellenaufschlusssystem MDS 200 (CEM) erfolgte die Elementaranalyse durch ein ICP-Emissionsspektrometer (ICP-OES: Perkin-Elmer Optima 3000 XL).

### 4.2.4 Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin

Die Acidität der Katalysatoren wurde mittels der Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin untersucht. Dazu wurden die Proben in Wasserstoff (5 %  $\text{H}_2/\text{Argon}$ ) bei 350 °C für 1 h aktiviert. Im Anschluss erfolgte die Adsorption von Pyridin bei Raumtemperatur, bis eine Sättigung erreicht wurde. Anschließend wurden die Adsorptionsspektren bei 25 °C mit einem Bruker IFS 66 Spektrometer (Auflösung:  $2\text{ cm}^{-1}$ , 100 Scans) aufgenommen, das mit einer beheizbaren und evakuierbaren IR-Zelle mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern ausgestattet und mit einem Gas-dosier/Evakuier-System verbunden ist.

Pyridin an Lewis-aciden Plätzen (L-Py) und Pyridin, das über Wasserstoffbrücken gebunden ist (hb-Py), wiesen im Infrarotspektrum Banden auf, die sich bei Raumtemperatur überlappen.



**Abbildung 15: Verschieden Adsorptionsspezies von Pyridin an einer Metalloberfläche.**

Da die verschiedenen adsorbierten Pyridin-Spezies unterschiedliche thermische Stabilitäten der folgenden Reihenfolge besitzen:  $\text{ph-Py} < \text{hb-Py} < \text{L-Py}$ ,  $\text{PyH}^+$ , lässt sich die hb-Py-Spezies bei erhöhten Temperaturen (200 °C) komplett entfernen, so

dass die verbleibenden Banden der L-Py-Spezies zugeordnet werden können. Es folgte daher ein Aufheizen auf verschiedene Temperaturen, bei denen jeweils ein IR-Spektrum nach der Desorption aufgenommen wurde. Des Weiteren wurden die Differenzspektren aus den gemessenen Spektren durch Subtraktion des Spektrums des aktivierten Katalysators bei Raumtemperatur erhalten.

#### 4.2.5 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Die temperaturprogrammierte Desorption von adsorbiertem Ammoniak diente der Bestimmung der Gesamtacidität.

Das Katalysatorcharakterisierungssystem AMI-1 (Altamira/Zeton) wurde für die Aufnahme der TPD-Profile verwendet. Die desorbierte Menge an Ammoniak wurde in einer Falle mit 0,05 N Schwefelsäure absorbiert und anschließend durch eine Rücktitration mit 0,05 N NaOH bestimmt. Als Indikator wurde „Tashiro“ (Mischindikator aus Methylenblau (wt = 0,1 %) und Methylrot (wt = 0,03 %): pH-Wert = 4,4-6,2) verwendet.

Die Desorption des Ammoniaks wurde in einem Heliumstrom durchgeführt und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) gemessen. Eine Falle mit Kalilauge-Plätzchen (KOH) direkt vor dem WLD diente dem Auffangen von möglicherweise desorbiertem Wasser bzw. CO<sub>2</sub>.

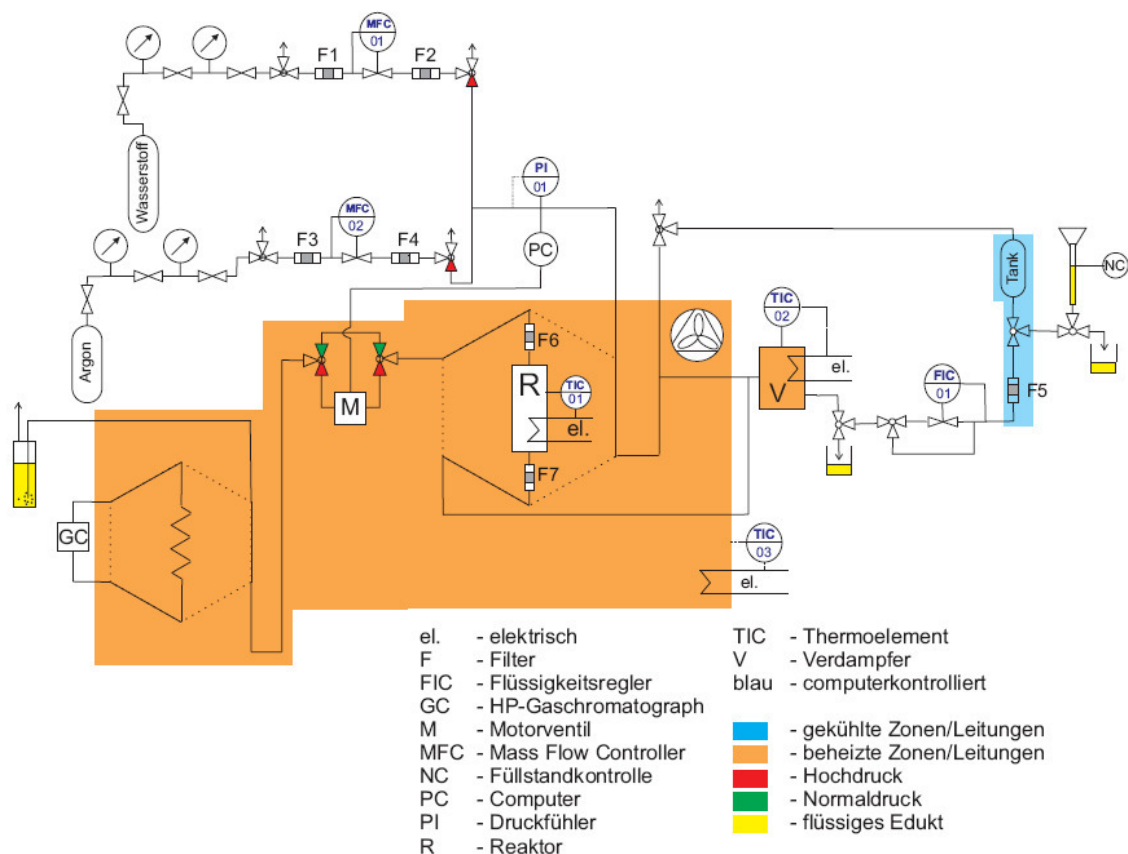
Die Messung wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst fand eine temperaturprogrammierte Reduktion in 5 % H<sub>2</sub>/Ar mit einem Durchfluss von 30 ml min<sup>-1</sup> statt. Die Heizrate betrug 10 K min<sup>-1</sup> und es wurde von Raumtemperatur auf 350 °C aufgeheizt und eine Stunde dort gehalten. Anschließend wurde die Probe bei 350 °C mit einem Durchfluss an Helium von 50 ml min<sup>-1</sup> gespült und auf 100 °C abgekühlt. Dann wurde bei 100 °C für eine halbe Stunde 3 % NH<sub>3</sub>/He mit einem Durchfluss von 90 ml min<sup>-1</sup> über die Probe geleitet. Durch einen Heliumstrom von 50 ml min<sup>-1</sup> wurde für 1,5 h bei 100 °C der physisorbierte Ammoniak wieder entfernt. Darauf folgte die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von NH<sub>3</sub> in 30 ml min<sup>-1</sup> Helium mit einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> auf bis zu 600 °C. Dort wurde die Temperatur für 1,5 h gehalten, so dass aller Ammoniak, der sich auf dem Katalysator befand, desorbiert und in der vorgelegten 0,05 N Schwefelsäure (H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>) adsorbiert wurde.



### 4.3 Katalytische Untersuchungen

### 4.3.1 Aufbau der Versuchsanordnung

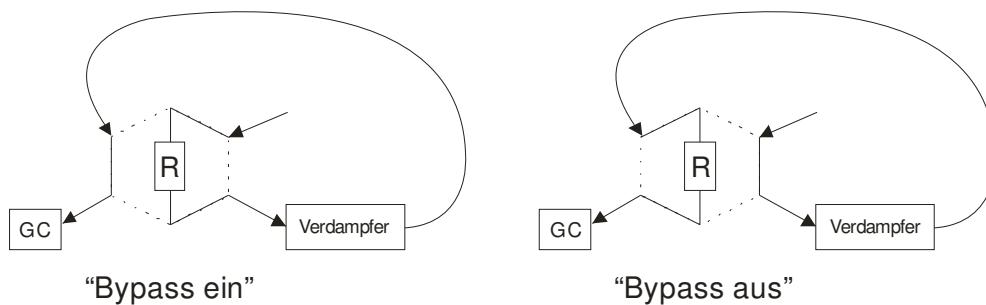
Zur Untersuchung der Hydrierung von Acrolein an den oben beschriebenen Katalysatoren wurde ein computerkontrolliertes Mikro-Strömungsrohr-Reaktorsystem verwendet, das von Lucas und Claus<sup>167</sup> beschrieben wurde. In Abbildung 16 ist das Fließschema der Apparatur gezeigt.



**Abbildung 16: Fließschema des computerkontrollierten Mikroreaktors zur Gasphasen-Hydrierung von flüssigen Edukten an Ag-Katalysatoren.**

Das System wird durch Massenfluss- (mass flow controller: MFC) und Flüssigkeitsregler (liquid flow controller: LFC) mit den benötigten Edukten versorgt. Die Flüssigkeit wird nach dem LFC in einen Verdampfer und von dort zusammen mit dem Wasserstoff in das Reaktorsystem geleitet. Der Rohrreaktor mit einer Länge von 18 cm und einen Innendurchmesser von 1 cm befindet sich in einem Ofengehäuse zusammen mit zwei GC-Ventilen und einem Druckregler. Das erste GC-Ventil dient dazu, zwischen zwei Einstellungen am Reaktor umzuschalten. In der Bypassstellung „Bypass ein“ dieses 6-Wege-Ventils, das in Abbildung 17 gezeigt ist, wird

Wasserstoff zunächst über das Reaktorrohr und erst dann durch den Verdampfer geleitet. Dort mischt er sich mit dem verdampften Acrolein und strömt anschließend über den Druckregler („Back-Pressure-Regulator“), der die unter Druck befindlichen Gase auf Normaldruck entspannt. So wird verhindert, dass Acrolein mit dem Katalysator in Berührung kommt. Dieser befindet sich in der Mitte des Reaktorrohres auf einer Metallfritte.



**Abbildung 17: Schematische Darstellung der Bypasseinstellung am Reaktor.**

In der Reaktionsstellung „Bypass aus“ wird der Wasserstoff erst durch den Verdampfer geleitet und strömt dann zusammen mit dem verdampften Acrolein über die Katalysatorschüttung. Nach dem Druckregler wird das Produktgas über ein zweites 6-Regel-Ventil geleitet, das zur Probennahme für die on-line Analyse mittels eines Gaschromatographen dient.

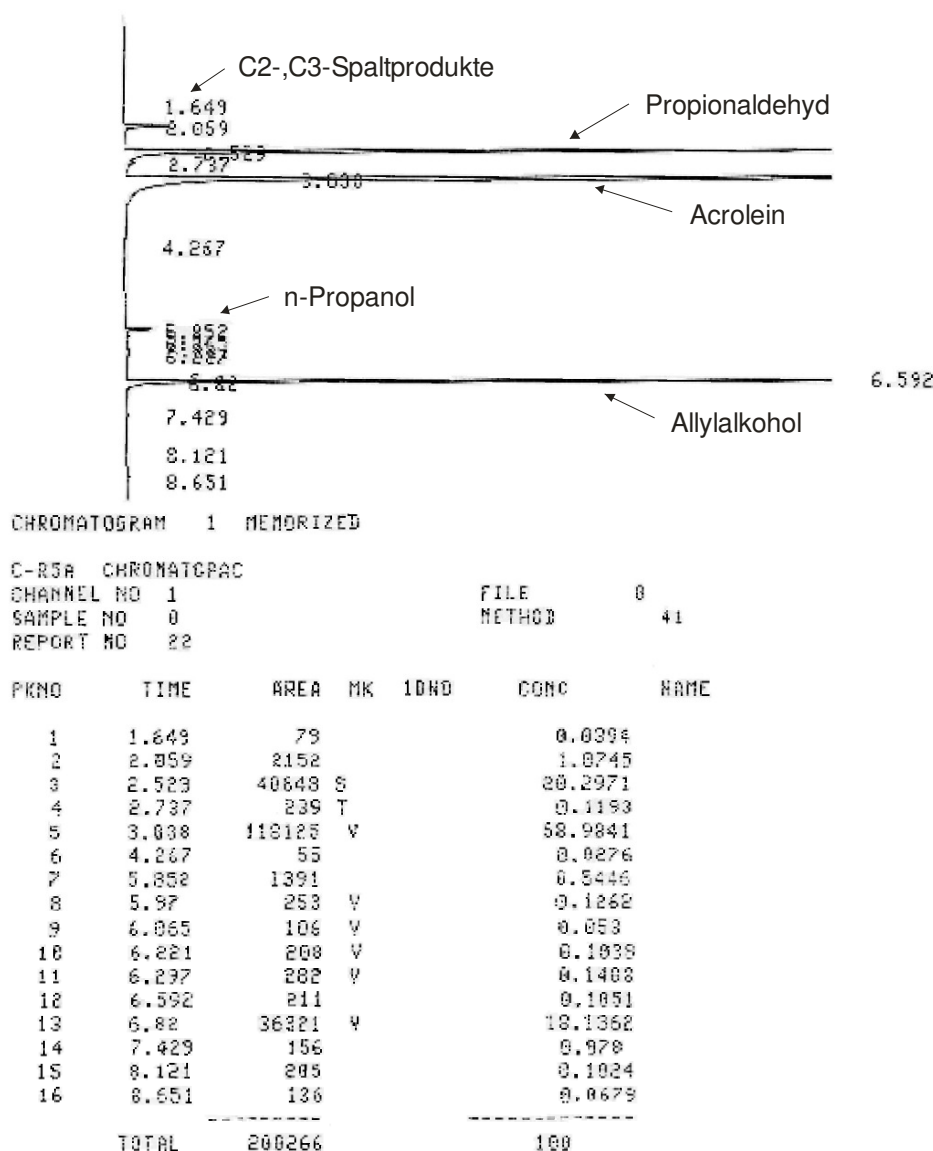
Um das Reaktorrohr bzw. um die Reaktionszone befindet sich ein Heizkabel, das zum Heizen des Reaktors verwendet wird. Die Temperatur des Reaktorrohres wird mit einem Thermoelement kontrolliert, das am Reaktoreingang eingeführt wird und bis auf die Schüttung reicht. Der Temperaturregler, an dem das Thermoelement angeschlossen ist, lässt sich über einen Computer steuern. An einem weiteren Temperaturregler befindet sich das Thermoelement, das für die Regulierung der Ofentemperatur verwendet wird. Die Massenflussregler für Wasserstoff und Argon werden über ein Steuergerät der Firma Brooks reguliert, das ebenfalls über den Computer gesteuert werden kann. Der LFC sowie der Druck im Reaktor werden über einen Steuergerät der Firma Bronkhorst geregelt, das wiederum über den Computer gesteuert werden kann.

Der Gaschromatograph, der am Ausgang des Reaktorsystems on-line angeschlossen ist, besitzt eine 30 m DB-WAX-Glaskapillare und einem Flammenionisationsdetektor (FID) zur Analyse des Produktgases. Außerdem ist ein Integrator C-5RA der Firma Shimadzu am Gaschromatographen angeschlossen. Dieser sendet die Ergebnisse der GC-Analyse an den Computer zurück, der wiederum eine Peak-

Identifizierung anhand von Retentionszeit-Tabellen vornimmt und daraus den Umsatz und die Selektivitäten errechnet.

### 4.3.2 Durchführung von katalytischen Untersuchungen

Die katalytischen Untersuchungen erfolgten in einem Druckbereich zwischen 10 und 20 bar. Wasserstoff und Acrolein wurde in einem Verhältnis von 20:1 in das Reaktionssystem geleitet.



**Abbildung 18:** Beispielchromatogramm der Hydrierung von Acrolein an einem 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325-Katalysator bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C (V1011: Anhang Tabelle 55, S. 134).

Die Reaktionsprodukte wurden am Reaktorausgang mit einem Gaschromatographen online analysiert. Ein typisches Chromatogramm einer solchen Untersuchung ist in

Abbildung 18 gezeigt. Soweit nicht anders erwähnt wurde eine Einwaage von 230,6 mg an Katalysator verwendet. Dadurch ergab sich ein  $W/F_{AC,0}$ -Verhältnis von  $15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ . Die Reaktionstemperatur betrug in den meisten Fällen  $250^\circ\text{C}$ . Bei den Werten für die Umsätze und Selektivitäten, die in dieser Arbeit angegeben sind, wurden nur solche verwendet, die nach Erreichen eines stationären Zustandes erhalten wurden.

### 4.3.3 Durchführung von kinetischen Untersuchungen

Es wurden an einem oxidativ vorbehandelten  $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -IW-Katalysator kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde eine Katalysatoreinwaage von 30 mg verwendet. Für alle Untersuchungen betrug der Reaktionsdruck 10 bar und die Reaktionstemperatur  $250^\circ\text{C}$ . In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen aufgeführt.

**Tabelle 4: Versuchsbedingungen für die kinetische Untersuchung an  $5\text{Ag}/\text{SiO}_2$ -IW R325 O250 (Anhang: Tabelle 77-Tabelle 78; S, 130-131).**

| Versuch | Acrolein [ $\text{ml h}^{-1}$ ] | Wasserstoff [ $\text{ml h}^{-1}$ ] | Argon [ $\text{ml h}^{-1}$ ] | $W/F_{AC,0}$ [ $\text{g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ ] |
|---------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---|
| 1       | 1,0                             | 2000,0                             | 4000,0                       | 2,01  |
| 2       | 1,0                             | 3000,0                             | 3000,0                       | 2,01  |
| 3       | 1,0                             | 4500,0                             | 1500,0                       | 2,01  |
| 4       | 1,0                             | 6000,0                             | 0,0                          | 2,01  |
| 5       | 0,5                             | 5000,0                             | 1834,1                       | 4,02  |
| 6       | 1,0                             | 5000,0                             | 1668,3                       | 2,01  |
| 7       | 1,5                             | 5000,0                             | 1502,4                       | 1,33  |
| 8       | 2,0                             | 5000,0                             | 1336,5                       | 1,00  |

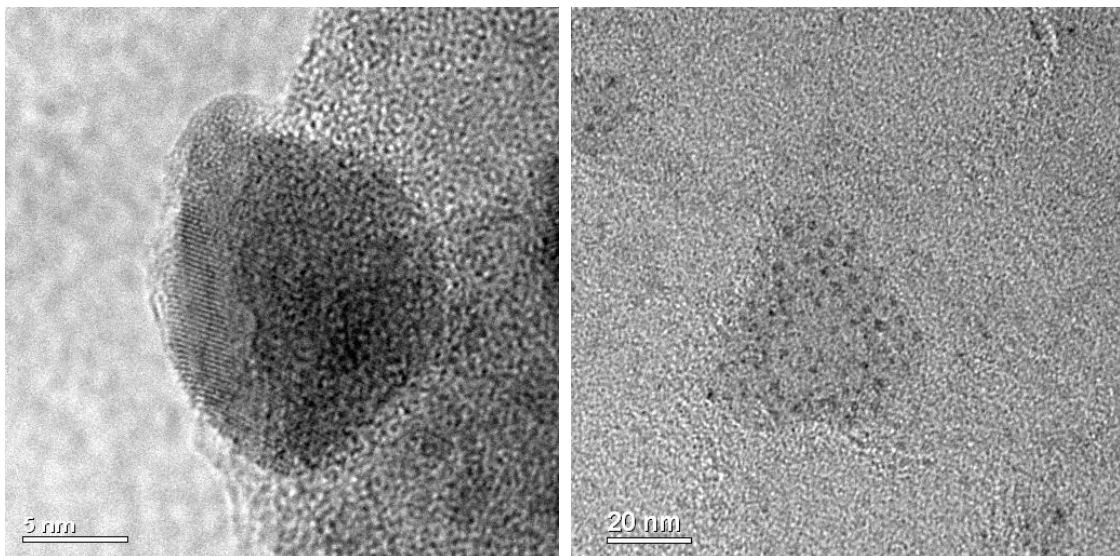
Die Versuche 1-4 wurden mit einem konstanten flüssigen Acroleinstrom von  $1 \text{ ml h}^{-1}$  durchgeführt, während die Partialdrücke von Wasserstoff und Argon variiert wurden, so dass sich ein konstanter Gesamtfluss von  $6000 \text{ ml h}^{-1}$  ergab. In den anschließenden Versuchen 5-8 wurde der Wasserstoffgasstrom mit  $5000 \text{ ml h}^{-1}$  konstant gehalten und stattdessen der Acroleinstrom und der Argongasstrom variiert. Die Variation der Gasströme und/oder des Flüssigkeitsstromes wurde erst nach Erreichen eines stationären Zustandes der Reaktion begonnen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren: Einfluss der Trägeracidität

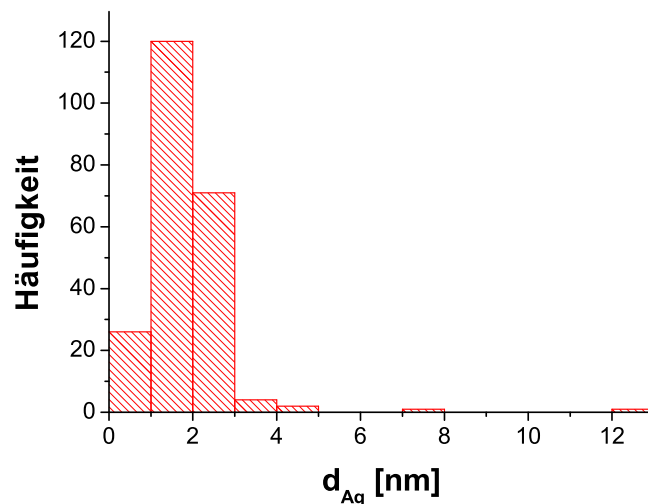
#### 5.1.1 TEM-Untersuchungen

Eine Charakterisierung aller Silberkatalysatoren, deren Herstellung in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde, fand mittels TEM-Untersuchungen nach der Kalzinierung, nach der Reduktion und nach der Verwendung in der Katalyse statt. Dadurch lässt sich ermitteln, wie die Silberpartikelgrößen durch die Vorbehandlungen sowie durch die Reaktion beeinflusst werden. Des Weiteren gilt es herauszufinden, ob die Silberpartikelgröße variiert, da dies eine Untersuchung des Einflusses der Acidität des Trägermaterials erschweren würde. In Abbildung 19 sind zwei TEM-Aufnahmen des Silberkatalysators 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P, der als Trägermaterial reines SiO<sub>2</sub> besaß, nach dem Einsatz in der Hydrierung gezeigt.



**Abbildung 19:** TEM-Aufnahmen von 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P nach Reduktion bei 325 °C und nach dem Einsatz in der Hydrierung von Acrolein bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C in verschiedenen Vergrößerungen.

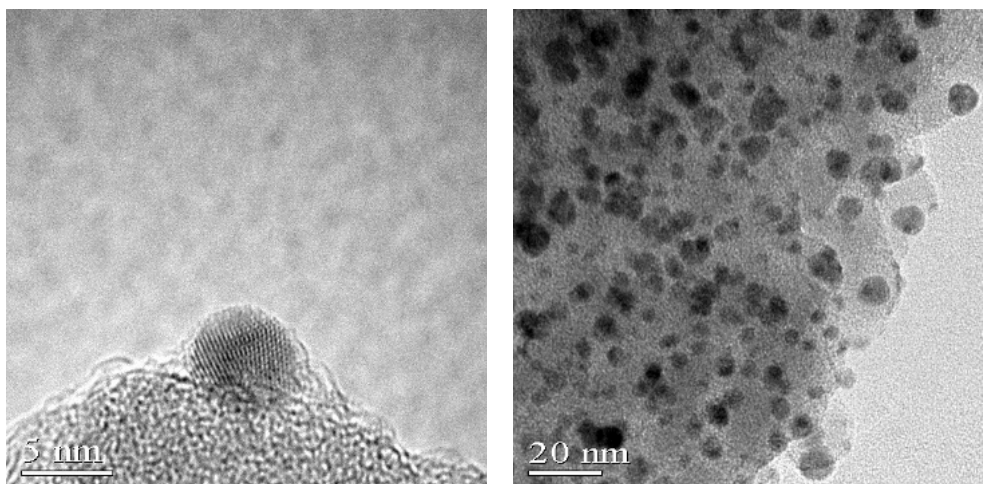
Anhand der Auswertung aller TEM-Aufnahmen für diesen Katalysator ergab sich, dass eine gute Verteilung der Silberpartikel auf dem Trägermaterial auch noch nach der Katalyse vorliegt. In Abbildung 20 ist zusätzlich die ermittelte Häufigkeitsverteilung der Silberpartikeldurchmesser zu sehen.



**Abbildung 20:** Silberpartikelgrößenverteilung des Katalysators 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P nach dem Einsatz in der Katalyse von Acrolein bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C.

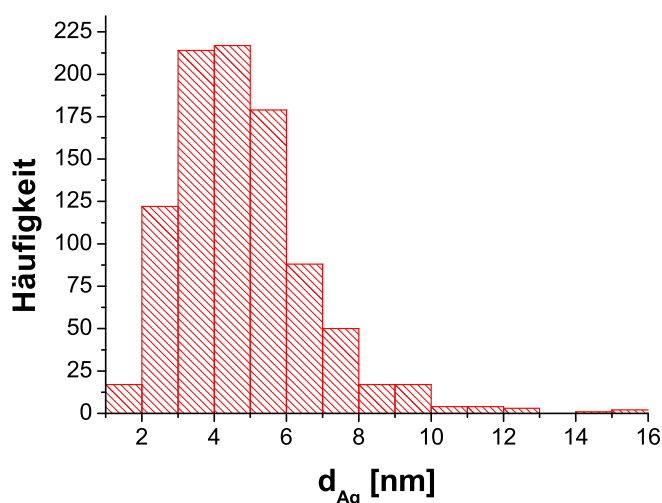
Die Auftragung der Silberpartikeldurchmesser zeigt, dass eine sehr enge Verteilung der Silberpartikelgrößen auf dem Katalysator 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P erzielt wurde, bei der nur sehr wenige größere Silberpartikel (> 3 nm) auf der Oberfläche vorhanden waren.

Auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 21 ist der Katalysator 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P gezeigt. Wie deutlich zu sehen ist, liegt nach dem Einsatz in der Hydrierung ebenfalls eine gute Verteilung der Silberpartikel auf der Trägeroberfläche vor.



**Abbildung 21:** TEM-Aufnahmen von 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P nach Reduktion bei 325 °C und nach dem Einsatz in der Hydrierung von Acrolein bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C in verschiedenen Vergrößerungen.

Die Ag-Partikelgrößenverteilung von 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P ist in Abbildung 22 dargestellt und weist im Gegensatz zur Probe mit reinem Siliziumoxid eine etwas breitere Verteilung ( $d_{Ag} < 2$  nm bis  $d_{Ag} > 10$  nm) auf.



**Abbildung 22:** Silberpartikelgrößenverteilung des Katalysators 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P nach dem Einsatz in der Katalyse von Acrolein bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C.

Außerdem scheint es, dass die Silberpartikel zum Teil in das Trägermaterial eingebettet sind, was in Abbildung 21 links zu erkennen ist. Ein solches Phänomen wurde bereits in ausgeprägter Form am Ag/TiO<sub>2</sub>-System beobachtet.<sup>17,18</sup>

In Tabelle 5 sind alle ermittelten Silberpartikeldurchmesser der Silberkatalysatoren auf gemischtem Trägermaterial zusammen mit der Standardabweichung angegeben.

**Tabelle 5:** Mittlere Silberpartikeldurchmesser der Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren vor der Reduktion.

| Katalysator  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil [%] | Nach Kalzinierung $d_{Ag}$ [nm] | Nach Reduktion $d_{Ag}$ [nm] | Nach Katalyse $d_{Ag}$ [nm] |
|--|--|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)-P | 0  | $4.2 \pm 2.5$                   | $6,6 \pm 4,0$                | $1.9 \pm 1.0$               |
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)-P  | 20   | $3.3 \pm 2.9$                   | $7,6 \pm 5,6$                | $4.8 \pm 1.9$               |
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)-P  | 40   | $5.3 \pm 2.3$                   | $5,3 \pm 3,3$                | $4.6 \pm 1.9$               |
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40)-P  | 60   | $4.1 \pm 2.8$                   | $3,6 \pm 1,7$                | $4.8 \pm 4.6$               |
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)-P  | 80   | $5.8 \pm 2.5$                   | $3.3 \pm 1.7$                | $4.8 \pm 2.7$               |
| 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (00)-P  | 100  | $4.4 \pm 2.5$                   | $7,7 \pm 6,4$                | $5.2 \pm 2.7$               |

Die kalziierten Proben erzielten mittlere Silberpartikelgrößen im Bereich von 3,3-5,8 nm. Ein Trend im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Trägermaterials konnte nicht erkannt werden. Nach der Reduktion der Proben bei

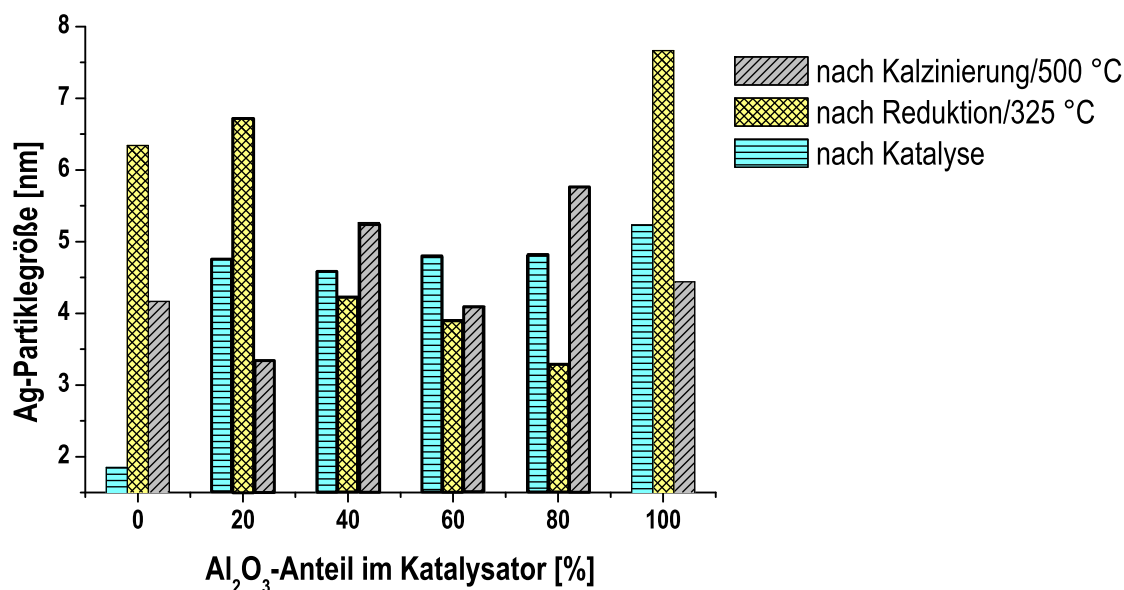
325 °C lagen die mittleren Partikelgrößen für die Silberpartikel zwischen 3,3-7,7 nm. Es ergab sich für die Katalysatoren mit gemischtem Trägermaterial nach der Reduktion eine Abnahme der Silberpartikelgröße mit steigendem Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Träger. Durch die Behandlung der Proben mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen wäre zu erwarten, dass oxidiertes Silber ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ) zu metallischem Silber ( $\text{Ag}^0$ ) reduziert wird und es gleichzeitig zu einem Sintern der Ag-Partikel kommen sollte.<sup>168</sup> Scheinbar hängt das Sintern der Silberpartikel zusätzlich vom Anteil an Aluminiumoxid im Trägermaterial ab. Mit 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommt es noch zu einem Anwachsen der Silberpartikelgröße, ab einem Anteil von 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  findet aufgrund der Reduktion eine Redispergierung der Silberpartikel statt. Allgemein ist bekannt, dass eine Behandlung von Metalloxiden bei hoher Temperatur in Sauerstoff zu einer Aufweitung der oxidähnlichen Phase führt.<sup>161,162</sup> Eine anschließende Reduktion bei etwas niedrigerer Temperatur könnte dann die Bildung von kleineren Partikeln zur Folge haben.

Im Anschluss an die katalytische Reaktion hatten die Silberpartikel, mit Ausnahme des Katalysators auf reinem Siliziumoxid, eine vergleichbare mittlere Silberpartikelgröße von etwa 5 nm. Dies lässt die Annahme zu, dass schon eine kleine Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Trägermaterial die Partikelgröße während der katalytischen Untersuchung bestimmt.

Die starke Abnahme der Silberpartikelgröße des Katalysators auf reinem Siliziumoxid durch die Katalyse ist nicht ungewöhnlich. Untersuchungen zum Einsatz von Silber in der Hydrierung von Acrolein haben bereits gezeigt, dass es sich dabei um ein dynamisches System handelt, dass eine Oberflächenoxidation durch Acrolein und dann wieder eine Reduktion durch den anwesenden Wasserstoff erfahren kann.<sup>7,12,16</sup> Somit sind starke Änderungen der Partikelgröße durch die Reaktionsbedingungen möglich. Die TEM-Untersuchungen der Katalysatoren nach der Hydrierung fanden bereits innerhalb einer Woche nach der katalytischen Untersuchung statt, so dass eine Änderung der Partikelgröße durch die Lagerung an Luft vernachlässigt werden kann.

Die mittleren Silberpartikelgrößen sind in Abbildung 23 gegen den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Trägermaterial aufgetragen. Die Katalysatoren mit gemischten Trägern sind dabei etwas hervorgehoben.





**Abbildung 23: Silberpartikelgröße der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren in Abhängigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils im Trägermaterial.**

Aufgrund der vergleichbaren Silberpartikelgrößen der Katalysatoren nach der katalytischen Untersuchung können diese als Ursache für Unterschiede im katalytischen Verhalten ausgeschossen werden. Daraus folgt, dass Unterschiede in den Ergebnissen des Umsatzes und der Selektivitäten auf den Einfluss des Trägermaterials zurückgeführt werden müssen.

### 5.1.2 BET-Untersuchungen

Die BET-Oberfläche der Ag-Katalysatoren auf gemischten Trägern wurde mittels der Physisorption von Stickstoff ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet.

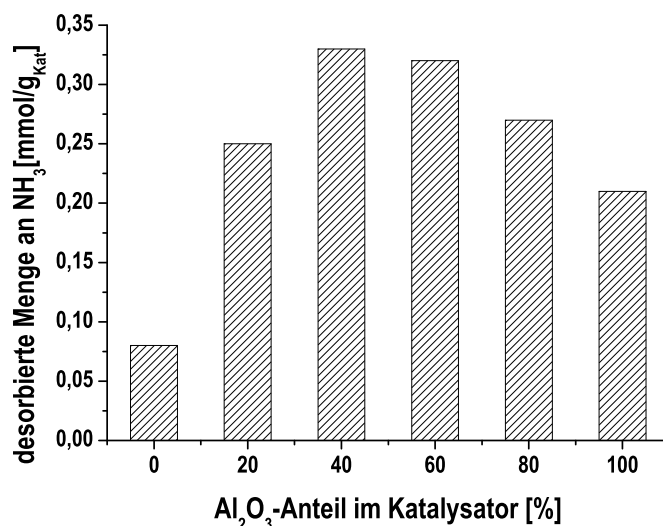
**Tabelle 6: BET-Oberfläche der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P Katalysatoren und der silberfreien Trägermaterialien.**

| Katalysatoren  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Anteil [%] | BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] |
|--|--|---------------------------------------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P | 0  | 134                                   |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P  | 20   | 152                                   |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P  | 40   | 165                                   |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P  | 60   | 175                                   |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P  | 80   | 165                                   |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P  | 100  | 211                                   |
| SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P       | 20   | 249                                   |
| SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P       | 80   | 290                                   |

Mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil im Trägermaterial nahm die BET-Oberfläche der Ag-Katalysatoren zu. Die beiden Proben  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-80-P}$  und  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20-P}$  wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die Ag-Katalysatoren, mit dem Unterschied, dass kein Silbernitrat bei der Synthese zugegeben wurde. Auch diese beiden Proben zeigten den gleichen Trend wie die silberhaltigen Proben. Außerdem zeigte ein Vergleich der BET-Oberflächen der silberfreien Träger mit den entsprechenden silberhaltigen Proben, dass letztere fast um die Hälfte geringere Werte aufweisen. Somit scheint Silber die Synthese der Katalysatoren zu beeinflussen. Ein Zusammenhang der Ag-Partikelgröße mit den erhaltenen BET-Oberflächen konnte nicht hergestellt werden.

### 5.1.3 Temperaturprogrammierte Desorption von $\text{NH}_3$

Die Gesamtacidität der Ag/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ -Katalysatoren wurde mittels der temperaturprogrammierten Desorption von adsorbiertem Ammoniak bestimmt. In Abbildung 24 sind die desorbierten Mengen an Ammoniak gegen den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Ag/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren aufgetragen.



**Abbildung 24:** Desorbierte Menge an  $\text{NH}_3$  mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil im Trägermaterial der 20Ag/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ -Katalysatoren.

Die Gesamtacidität der Katalysatoren steigt mit dem Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zunächst stark an, bis ein Maximum bei einem Anteil von 40 % an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht wird. Ein weiterer Anstieg des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes führt zu einem allmählichen Absinken der Gesamtacidität.

### 5.1.4 Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin

Die Adsorption von Pyridin an den Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Dies diente dazu, zwischen Brønsted- und Lewis-aciden Plätzen zu unterscheiden. In Abbildung 25 sind die IR-Spektren des adsorbierten Pyridins an den verschiedenen Katalysatoren und Trägern bei Raumtemperatur gezeigt.

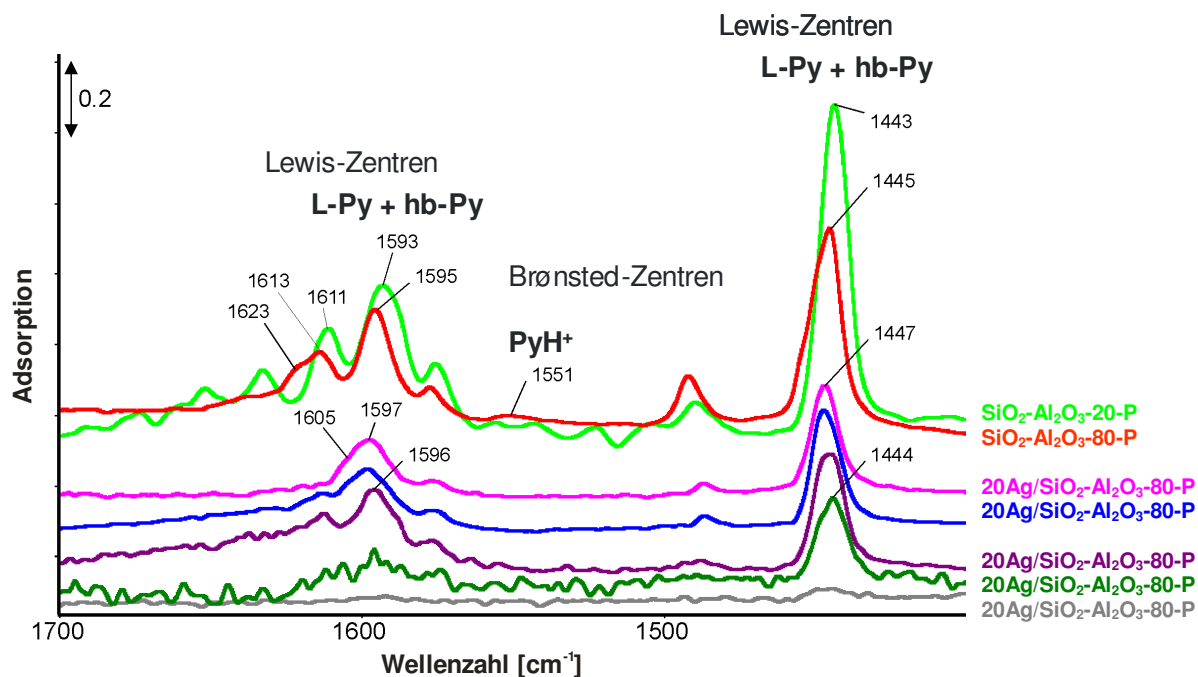
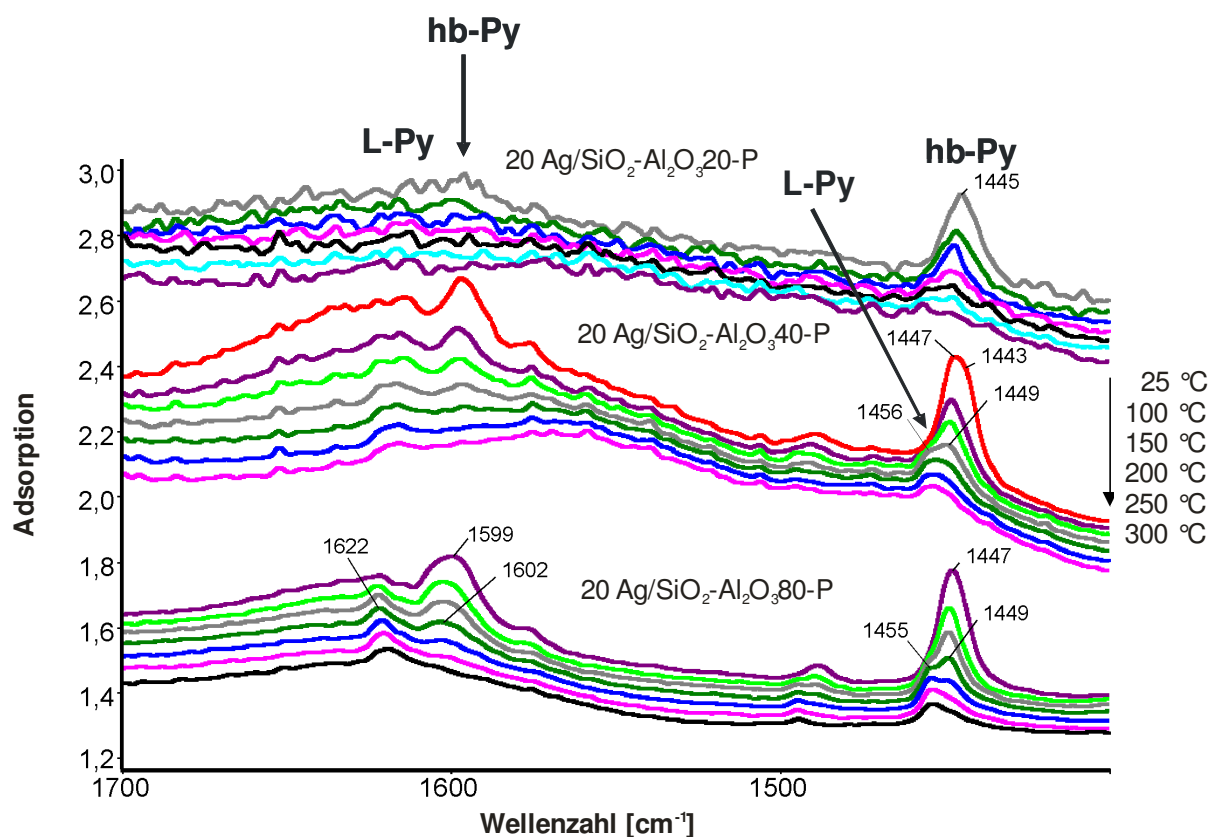


Abbildung 25: IR-Spektren von adsorbierten Pyridin an verschiedenen 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren und Trägermaterialien bei Raumtemperatur.

Die Zuordnung der einzelnen Banden ist in Abschnitt 2.5 beschrieben. Die charakteristischen Banden des wasserstoffgebundenen Pyridins (hb-Py) haben bei Raumtemperatur ähnliche Werte wie Pyridin, welches an Lewis- und Brønsted-aciden Plätzen gebunden ist (L-Py, PyH<sup>+</sup>). Eine Differenzierung zwischen diesen Banden ist somit bei Raumtemperatur nicht möglich, da es zu Überlagerungen der verschiedenen Absorptionsbanden kommt. Aus diesem Grund wurde sich die thermische Stabilität der adsorbierten Pyridin-Spezies zunutze gemacht, um die verschiedenen Spezies zu identifizieren. Da wasserstoffgebundenes Pyridin die geringste thermische Stabilität besitzt, lässt es sich durch das Erhöhen der Temperatur auf 200 °C komplett entfernen.<sup>143</sup> Deshalb wurden Spektren nach der Desorption von Pyridin bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, wie es in Abbildung 26 zu sehen ist.



**Abbildung 26:** IR-Spektren der Pyridin-Desorption von drei verschiedenen 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren bei steigender Temperatur von 25 auf 300 °C.

In diesen Spektren ist ein drastischer Abfall der Intensitäten der verschiedenen Banden mit steigender Temperatur zu erkennen. Die noch vorhandenen Banden können adsorbiertem Pyridin an Lewis-aciden Zentren zugeschrieben werden. Pyridin, das an Brønsted-aciden Plätzen adsorbiert war, konnte für keinen Silberkatalysator detektiert werden. Eine Abschätzung der Menge an Lewis-aciden Plätzen wurde durch die Bestimmung der integralen Intensitäten der Banden um 1450 cm<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 200 °C erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

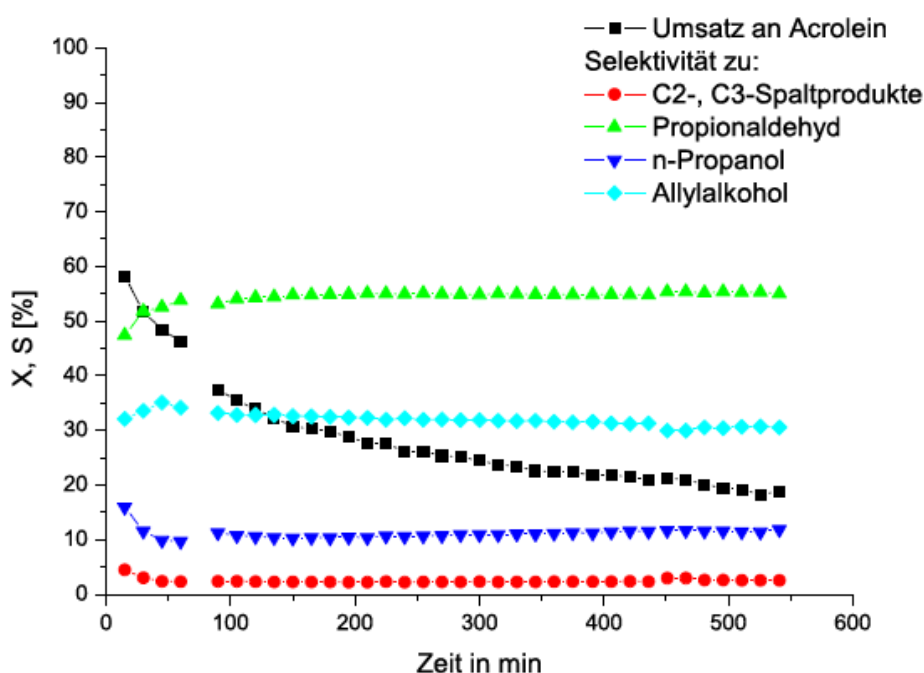
**Tabelle 7:** Ergebnisse der integralen Bandenintensität aus der Pyridin-IR-Untersuchung.

| Katalysatoren  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt im Katalysator [%] | Integrale Bandenintensität [a.U.] |
|--|---|-----------------------------------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P | 0   | -                                 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P  | 20  | 1,8                               |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P  | 40  | 2,0                               |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P  | 60  | 2,0                               |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P  | 80  | 1,4                               |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P  | 100   | 0,3                               |

Banden mit einer Wellenzahl um  $1600\text{ cm}^{-1}$  wurden durch an Lewis-aciden Zentren adsorbiertes Pyridin hervorgerufen. Deren exakte Position kann als Maß für die Stärke dieser aciden Plätze verwendet werden. Daraus folgt, dass die Katalysatoren mit einem mittleren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt im Bereich von 20-60 % die stärksten Lewis-aciden Plätze besitzen, welche auf  $\text{Al}^{3+}$  zurückzuführen sind.<sup>143</sup> Diese Proben erzielten auch die höchsten Gesamtaciditäten im Vergleich zu den restlichen Katalysatoren dieser Reihe.

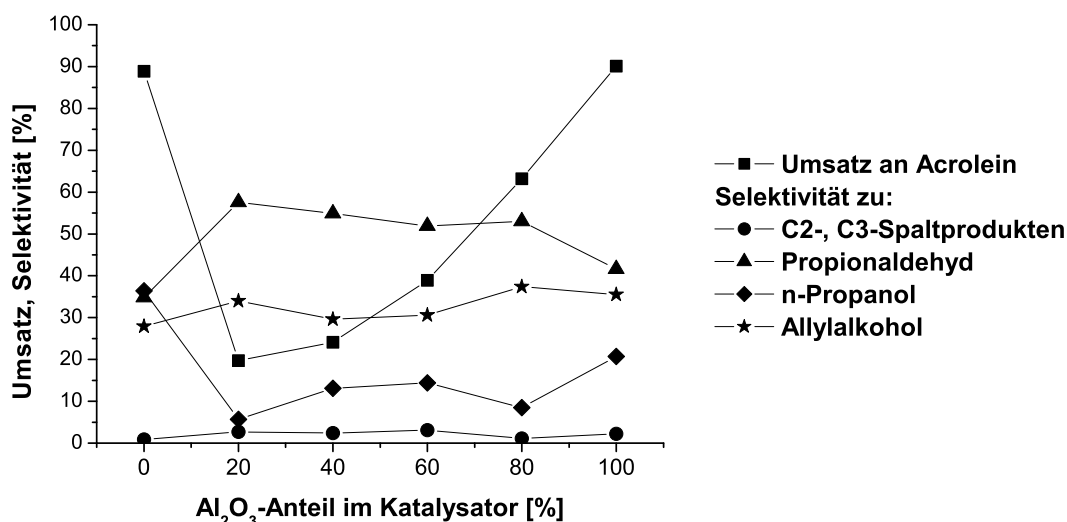
### 5.1.5 Hydrierung von Acrolein an $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$

Als Beispiel für die katalytischen Untersuchungen sind in Abbildung 27 die Ergebnisse für den Umsatz und die Selektivitäten des Katalysators  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-40-P}$  gezeigt.



**Abbildung 27:** Umsatz und Selektivitäten der Hydrierung von Acrolein an  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-40-P}$  mit  $W/F_{\text{AC},0} = 15,3\text{ g}_{\text{Kat}}\text{ h mol}^{-1}$ , bei  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 bar und  $\text{H}_2\text{:Acrolein} = 20\text{:}1$  (Anhang: Tabelle 20-Tabelle 22; S, 109-110).

Die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Katalysatoren sind in Abbildung 28 zusammengefasst.

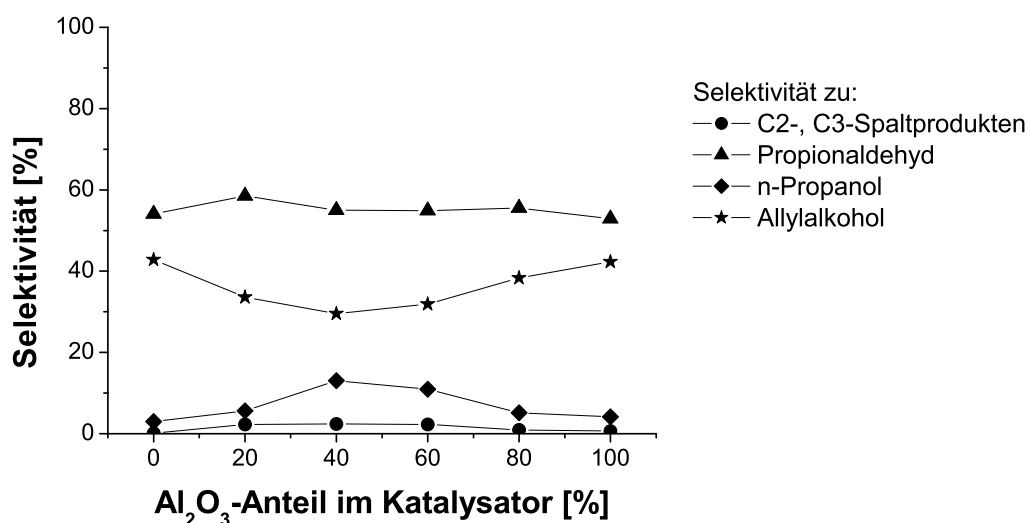


**Abbildung 28:** Umsätze und Selektivitäten in der Hydrierung von Acrolein an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren als Funktion des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteiles im Träger. 250 °C, 10 bar, W/F<sub>AC,0</sub> = 15,3 g<sub>Kat</sub> h mol<sup>-1</sup> und H<sub>2</sub>:Acrolein = 20:1 (Anhang: Tabelle 20-34; S. 109-117).

In Abbildung 28 wurde für alle Versuche das gleiche W/F<sub>AC,0</sub>-Verhältnis von 15,3 g<sub>Kat</sub> h mol<sup>-1</sup> verwendet. Aus der Auftragung der erhaltenen Werte für die Umsätze und Selektivitäten gegen den Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Katalysatoren ist ersichtlich, dass die Aktivität mit steigendem Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls zunimmt. Der Katalysator auf reinem SiO<sub>2</sub> stellt mit seinem hohen Umsatz an Acrolein eine Ausnahme dar. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der TEM-Charakterisierung überein, da dieser Katalysator eine wesentlich kleinere Ag-Partikelgröße und damit eine größere aktive Oberfläche besitzt als die anderen Katalysatoren und in diesem Fall der Einfluss der Partikelgröße überwiegt. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Partikelgrößen kleiner als 2-3 nm im Fall von Silberkatalysatoren dazu führen, dass die Reaktion sich in einem struktursensitiven Bereich befindet.<sup>18</sup> So fanden Claus und Hofmeister,<sup>17</sup> dass an Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, die eine Partikelgröße im Bereich von 3,7 – 6,3 nm besaßen, die Selektivität zu Allylalkohol unabhängig von dieser war. Die Verwendung von Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in der Hydrierung von Crotonaldehyd ergab dagegen eine Abhängigkeit der Selektivität zu Crotylalkohol von der Ag-Partikelgröße ( $d_{Ag} = 1,4 \text{ nm} \rightarrow S_{CyOH} = 28 \%$ ;  $d_{Ag} = 2,8 \text{ nm} \rightarrow S_{CyOH} = 53 \%$ ), so dass unterhalb von etwa 2,5 nm eine Struktursensitivität der Reaktion vorlag.<sup>17,169</sup> Anhand dieser und der in situ-XAS Ergebnisse wird vermutet, dass mit sinkender Silberpartikelgröße die Selektivität zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoholen ansteigt. Dies hängt mit der Anzahl an Ecken und

Kanten der Silberpartikel zusammen, die als elektropositiven Plätzen wirken und eine bevorzugte Hydrierung der Carbonylgruppe bewirken.<sup>16</sup>

Um das katalytische Verhalten der Katalysatoren, speziell die unterschiedlichen Selektivitäten, besser vergleichen zu können, wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen der Umsatz jedes Mal etwa 25 % betrug. Dazu war es notwendig, das  $W/F_{AC,0}$ -Verhältnis der einzelnen Katalysatoren zu variieren. Die erhaltenen Selektivitäten bei einem Umsatz von 25 % sind in der folgenden Abbildung zum Vergleich ebenfalls gegen den Anteil an  $Al_2O_3$  im Katalysator aufgetragen.



**Abbildung 29:** Selektivitäten der Acroleinhydrierung an  $20Ag/SiO_2-Al_2O_3$ -P-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Anteil an  $Al_2O_3$  bei einem Umsatz von ~25 %, 250 °C, 10 bar und  $H_2$ :Acrolein = 20:1 (Anhang: Tabelle 35-39; S. 118-120).

Die Auftragung in Abbildung 29 zeigt, dass die Selektivität zu Allylkohol mit steigendem Anteil an  $Al_2O_3$  zunächst abnimmt bis ein Minimum bei 40 % erreicht wird. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu n-Propanol an, während die Selektivität zu Propionaldehyd annähernd konstant bleibt. Ab einem  $Al_2O_3$ -Anteil von 60 % beginnt die Selektivität zu n-Propanol wieder zu sinken mit einem gleichzeitigen Anstieg der Selektivität zu Allylkohol. Dieser gegensätzliche Verlauf der Selektivitäten zu Allylkohol und zu n-Propanol weist darauf hin, dass n-Propanol in diesem Falle hauptsächlich aus der Folgehydrierung aus Allylkohol gebildet wird.

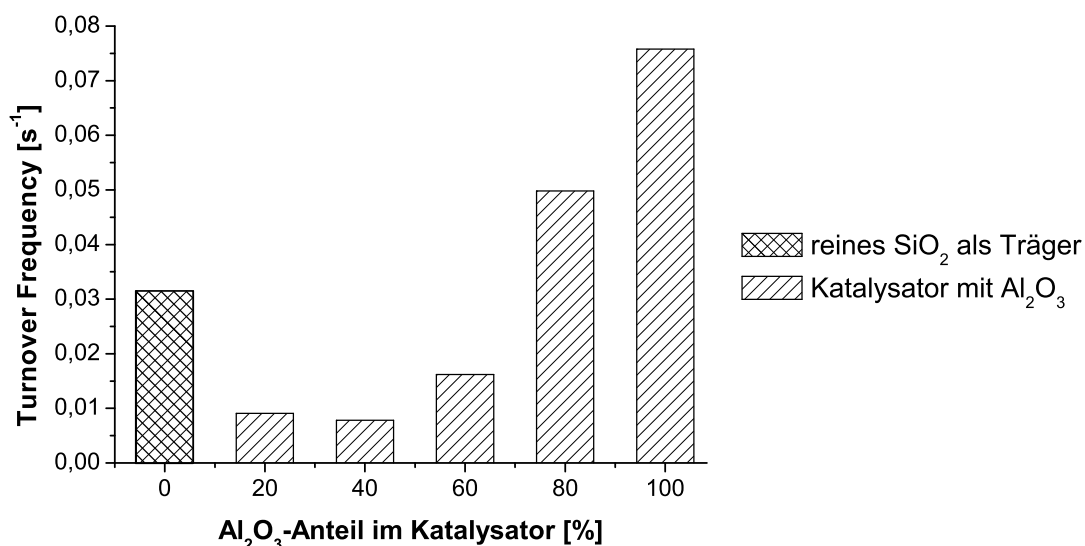
Zusätzlich wurden die Umsatzhäufigkeiten (Turnover Frequencies, TOF) der Katalysatoren bestimmt. Dazu wurde die Anzahl der Ag-Oberflächenatome nach einem mathematischen Modell unter der Verwendung der mittleren Partikelgröße berechnet. In diesem Modell wurde angenommen, dass die Ag-Partikel aus

individuellen Schalen aufgebaut sind (Zwiebelschalenmodell) und der metallische Charakter sowie die fcc-Gitterstruktur unter Reaktionsbedingungen erhalten bleiben.<sup>170</sup> Letztere Annahme konnte durch in situ-EXAFS Untersuchungen an Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bestätigt werden, die ein ähnliches katalytisches Verhalten aufweisen wie die Ag-Fällungskatalysatoren.<sup>12</sup> Die mittleren Ag-Partikelgrößen wurden zur Bestimmung der TOF's der verschiedenen Katalysatoren verwendet und sind in Tabelle 8 angegeben. Die Gleichungen zur Berechnung der TOF's befinden sich im Anhang (Kap. 7.2, S.104).

**Tabelle 8: Ergebnisse der TOF-Berechnung für 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren.**

| Katalysatoren  | Ag-Partikelgröße<br>[nm] | ICP-Gehalt<br>[%] | Schalenanzahl<br>n | TOF<br>[s <sup>-1</sup> ] |
|--|--------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P | 1.9 ± 1.0                | 15,57             | 3,3                | 0,032                     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P  | 4.8 ± 1.9                | 17,80             | 8,3                | 0,009                     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P  | 4.6 ± 1.9                | 15,36             | 8,0                | 0,008                     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P  | 4.8 ± 4.6                | 14,69             | 8,3                | 0,016                     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P  | 4.8 ± 2.7                | 15,00             | 8,3                | 0,050                     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P  | 5.2 ± 2.7                | 17,50             | 9,0                | 0,076                     |

In Abbildung 30 sind die erhaltenen TOF's gegen den Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Träger dargestellt.



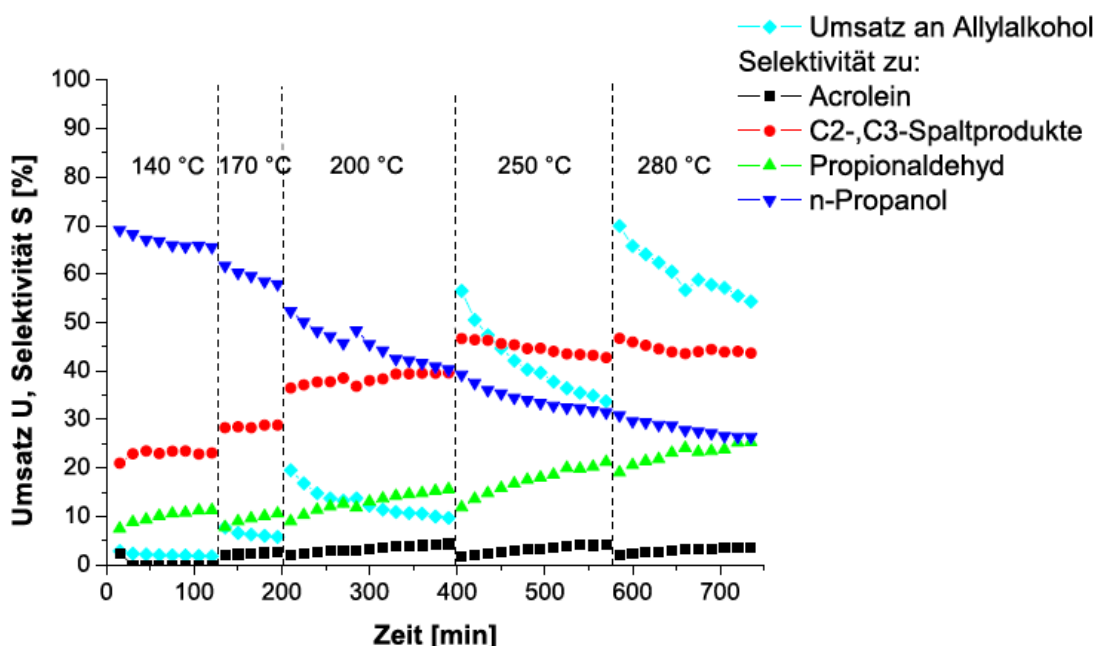
**Abbildung 30: Ermittelte TOF's als Funktion des Anteils an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Träger der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren.**



Der Anstieg des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteils im Träger führt zu einem gleichzeitigen Anstieg der TOF's. Es wird angenommen, dass die Zunahme der TOF auf Unterschiede in den Eigenschaften des Trägermaterials zurückgeführt werden kann, da die Ag-Partikel der Katalysatoren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Träger vergleichbare Größen besitzen.

### 5.1.6 Hydrierung von Allylalkohol an $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$

Ausgewählte  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurden zusätzlich in der Hydrierung von Allylalkohol eingesetzt, um zu überprüfen, in wie weit Allylalkohol an diesen Katalysatoren zum Isomerisierungsprodukt Propionaldehyd, zum Folgeprodukt n-Propanol und zu den C2-, C3-Spaltprodukten umgewandelt wird. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sogar eine Dehydrierung zu Acrolein stattfindet. Die Reaktion wurde in einem Temperaturbereich von 140-280 °C durchgeführt. Der Verlauf von Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Allylalkohol ist am Beispiel von  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{40-P}$  in Abbildung 31 gezeigt.



**Abbildung 31:** Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Allylalkohol an  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{40-P}$  bei 10 bar,  $W/F_{\text{AC},0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{:Acrolein} = 20$  und  $T = 140\text{-}280 \text{ °C}$  (Anhang: Tabelle 45-46; S. 124-125).

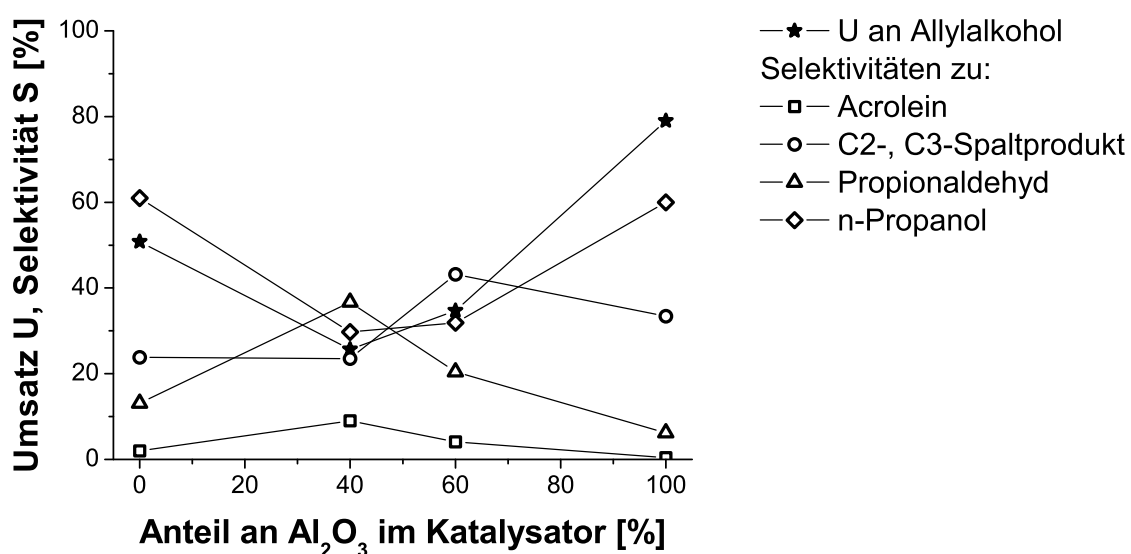
Mit steigender Temperatur nahmen die Isomerisierung zu Propionaldehyd und die Bildung an C2-, C3-Spaltprodukten zu. Das Hauptprodukt der Hydrierung von Allylalkohol war n-Propanol, das bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen mit hoher Selektivität entstand, die jedoch mit steigender Temperatur immer weiter

absank. In Tabelle 9 sind die Umsätze und die Selektivitäten nochmals zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Allylkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>40-P bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ , H<sub>2</sub>:Acrolein = 20 und unterschiedlichen Temperaturen (Anhang: Tabelle 45-46; S. 124-125).

| Temperatur [°C]                            | 140  | 170  | 200  | 250  | 280  |
|--|------|------|------|------|------|
| Umsatz Allylkohol [%]                      | 1,8  | 5,9  | 10,1 | 34,7 | 56,7 |
| Selektivität zu Acrolein [%]               | 0    | 2,6  | 4,2  | 4,1  | 3,4  |
| Selektivität zu C2-, C3-Spaltprodukten [%] | 23,0 | 28,9 | 39,6 | 43,2 | 44,0 |
| Selektivität zu Propionaldehyd [%]         | 11,3 | 10,3 | 15,2 | 20,4 | 24,2 |
| Selektivität zu n-Propanol [%]             | 65,7 | 58,2 | 41,0 | 31,9 | 27,0 |

Der Umsatz an Allylkohol nahm mit steigender Reaktionstemperatur stark zu. Des Weiteren wurde in einem sehr geringen Maße eine Dehydrierung zu Acrolein beobachtet. Es wird deutlich, dass unter den Bedingungen, die auch für die Acroleinhydrierung angewendet werden, Allylkohol zu Propionaldehyd, n-Propanol, den C2-, C3-Spaltprodukten und Acrolein reagieren kann, wobei die Produktzusammensetzung temperaturabhängig ist. Dies war zu erwarten, da bekannt ist, dass hohe Reaktionstemperaturen zu einer vollständigen Hydrierung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde führen und hauptsächlich die gesättigten Alkohole gebildet werden.<sup>5</sup> Der Einfluss des Trägermaterials auf die Hydrierung von Allylkohol bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C ist in Abbildung 32 dargestellt.

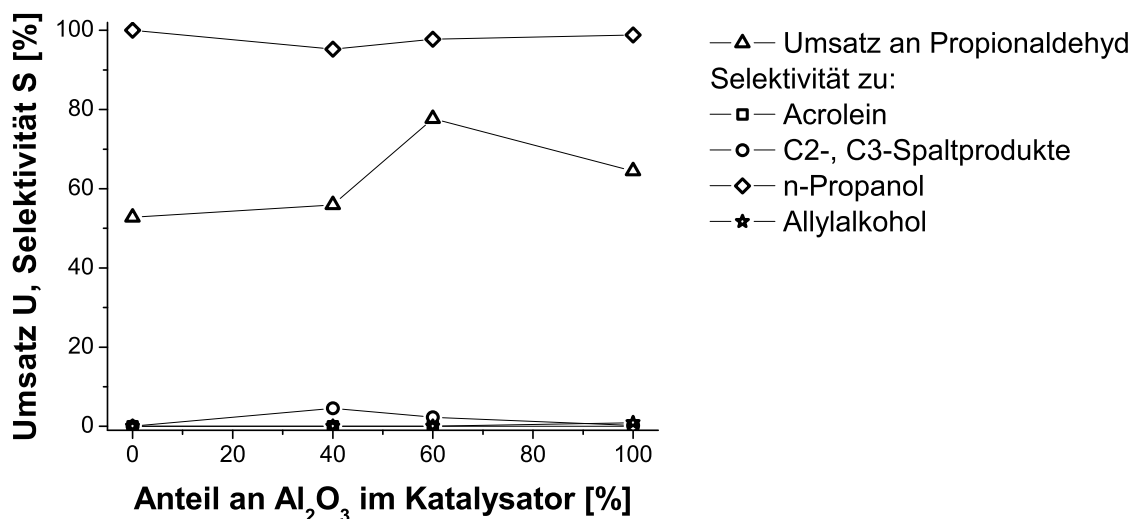


**Abbildung 32:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydrierung von Allylkohol an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren bei 250 °C, 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und H<sub>2</sub>:Acrolein = 20 (Anhang: Tabelle 40-48; S. 121-127).

Betrachtet man den Katalysator auf reinem Siliziumoxid wegen der kleineren Ag-Partikelgröße als Ausnahme, dann ergeben sich die folgenden Zusammenhänge zwischen dem katalytischen Ergebnissen und dem Anteil an Aluminiumoxid: der Umsatz an Allylalkohol sowie die Selektivität zum Folgeprodukt n-Propanol nehmen mit steigendem Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu, die Selektivitäten zum Isomerisierungsprodukt Propionaldehyd sowie zum Dehydrierungsprodukt Acrolein nehmen ab. Die Selektivität zu den C2-, C3-Spaltprodukten zeigte ein Maximum bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 60 %, so dass angenommen werden kann, dass dies mit der Acidität der Katalysatoren zusammenhängt.

### 5.1.7 Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P

Die Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren wurden in der Hydrierung von Propionaldehyd eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen der Hydrierung von Acrolein und Allylalkohol. Diese katalytischen Untersuchungen sollten zeigen, ob Propionaldehyd an den aciden Katalysatoren zu anderen Produkten umgesetzt wird. In Abbildung 33 sind die katalytischen Ergebnisse gegen den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgetragen.



**Abbildung 33:** Ergebnisse der Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren bei 250 °C, 10 bar,  $W/F_{\text{AC},0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und  $\text{H}_2:\text{Acrolein} = 20$  (Anhang: Tabelle 49-54; S, 128-132).

Die Ergebnisse zeigen, dass hauptsächlich n-Propanol gebildet wurde. Im Bereich der gemischten Trägermaterialien ergaben sich geringe Selektivitäten zu den C2-,

C3-Spaltprodukten, aber es fand keine Dehydrierung zu Acrolein statt. Im Gegensatz zur Hydrierung des Allylalkohols ergab sich im Fall der Hydrierung von Propionaldehyd, dass ein Maximum des Umsatzes bei einem mittleren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil im Katalysator erzielt wurde. Dies macht deutlich, dass bei einer hohen Acidität des Trägermaterials die  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung bevorzugt hydriert wurde.

### 5.1.8 Diskussion der Ergebnisse aus Charakterisierung und Katalyse

Die Variation des  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses der  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ -Katalysatoren führte zu gleichen Silberpartikelgrößen, aber zu einem unterschiedlichen katalytischen Verhalten der Proben. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass diese Unterschiede in der Katalyse durch die unterschiedlichen aciden Eigenschaften der Trägermaterialien hervorgerufen wurden. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 10: Katalytische Eigenschaften und Aciditäten der  $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ -Katalysatoren in der Hydrierung von Acrolein.**

| Katalysator <sup>a)</sup>   | 20 $\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ |      |      |      |      |      |
|---|---|------|------|------|------|------|
|   | 100-P   | 80-P | 60-P | 40-P | 20-P | 00-P |
| <b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> Anteil [%]</b>                              | 0   | 20   | 40   | 60   | 80   | 100  |
| <b>Acidität <sup>b)</sup> [<math>10^{-3}</math> mmol/<math>\text{m}^2</math>]</b> | 0.6   | 1.64 | 2.0  | 1.83 | 1.64 | 1.0  |
| <b>Umsatz <math>X_{\text{Acrolein}}</math> [%]</b>                                | 89  | 20   | 24   | 39   | 63   | 90   |
| <b>Selektivität <sup>c)</sup> [%]</b>   | 43  | 34   | 29   | 32   | 38   | 42   |
| <b>Ausbeute <sup>d)</sup> [%]</b>   | 25  | 7    | 7    | 12   | 24   | 32   |

a) Ag-Gehalt = 20 wt.%, b) desorbierte Menge an  $\text{NH}_3$  bezogen auf die BET-Oberfläche,

c) Selektivität zu Allylalkohol mit  $X = \text{konst. (25 \%)}$ , d) Allylalkohol.

Ein Vergleich der katalytischen Eigenschaften ergab, dass die Katalysatoren mit reinen Trägermaterialien ein katalytisches Verhalten aufwiesen, wie es üblicherweise für die Hydrierung von Acrolein an Silbernanopartikeln auf inerten Trägern, die mittels incipient wetness hergestellt wurden, bei hohem Druck erhalten wird.<sup>4,16,18,36</sup> Die Selektivitäten zu Allylalkohol bei einem Umsatz von 25 % lagen bei diesen Katalysatoren bei etwa 42 % und die Bildung von Folge- und Nebenprodukten unter 0,6 bzw. 3 %. Dies zeigt, dass die Fällungstechnik zu Herstellung der vorliegenden

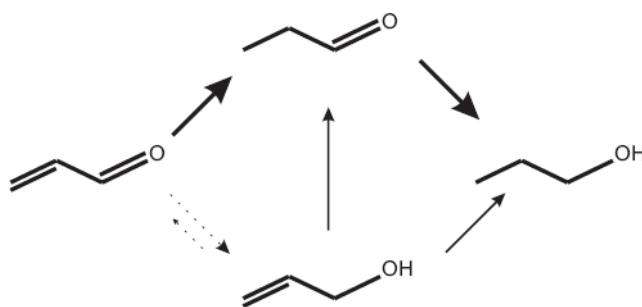
Katalysatoren im Vergleich zu Katalysatoren, die mittels incipient wetness hergestellt wurden, keinen Einfluss auf das katalytische Verhalten hat. Im Vergleich zu den Katalysatoren mit gemischten Trägern weisen die Proben mit reinem Trägermaterialien eine geringe Anzahl und Stärke an Lewis-aciden Plätzen auf, so dass die Änderung der Selektivitäten und der Ausbeuten auf die Acidität des Trägermaterials zurückgeführt werden kann.

Die Untersuchungen der Hydrierung von Allylkohol und Propionaldehyd an diesen Katalysatoren konnten zeigen, dass beide hauptsächlich zum Folgeprodukt n-Propanol hydriert werden. Im Fall der Hydrierung von Allylkohol wurden außerdem die C2-, C3-Spaltprodukte gebildet und es fand im geringen Maße eine Dehydrierung zu Acrolein statt.

Der Verlauf der Selektivitäten zu Allylkohol und n-Propanol in der Hydrierung von Acrolein an Katalysatoren mit einem mittleren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 40 oder 60 % wies daraufhin, dass n-Propanol hauptsächlich aus der Folgereaktion aus Allylkohol gebildet wurde. Die Ergebnisse der Hydrierung von Propionaldehyd ergaben, dass dieser nur zu n-Propanol umgesetzt wird. Da im Reaktionsgemisch der Acroleinhydrierung (Acrolein / Allylkohol / Propionaldehyd / n-Propanol) eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze besteht, ist anzunehmen, dass Propionaldehyd, das an diesen Katalysatoren gebildet wird, nicht weiterreagiert. Allylkohol scheint dagegen Adsorptionsplätze zu belegen, so dass es zu den entsprechenden Produkten weiterreagieren kann und damit die Bildung von n-Propanol aus Allylkohol erklärt.

### *Einfluss der Stärke der Lewis-aciden Plätze*

Die Ergebnisse der Infrarot-spektroskopischen Untersuchungen von adsorbierten Pyridin an  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ -Katalysatoren (siehe Kapitel 5.2.3) zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Ergebnisse der gemessenen Gesamtacidität mittels  $\text{NH}_3$ -TPD. Dies ergab, dass die Proben  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_380\text{-P}$ ,  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_360\text{-P}$  und  $20\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_340\text{-P}$  die stärksten Lewis-aciden Plätze besaßen. Diese Katalysatoren erzielten die niedrigsten TOF's sowie die niedrigsten Selektivitäten zu Allylkohol dieser Katalysatorreihe. Daraus ergibt sich, dass die Menge und die Stärke der Lewis-aciden Plätze des Trägermaterials einen starken Einfluss auf das katalytische Verhalten der Proben in Hinsicht auf die Aktivität und die Selektivität aufweisen.



**Abbildung 34: Verlauf der Hydrierung von Acrolein an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit einem mittleren SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis und hoher Anzahl an starken Lewis-aciden Plätzen.**

Eine Abnahme der Anzahl und der Stärke der Lewis-aciden Plätze führte zu einem Anstieg der Selektivität zu Allylalkohol und der TOF. An allen Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren konnten keine Brønsted-aciden Plätze detektiert werden. Aus diesem Grund wiesen diese Katalysatoren eine geringere Acidität als kristalline Zeolithe auf. Letztere besitzen zusätzliche OH-Gruppen auf der Oberfläche, die als Brønsted-acide Plätze fungieren.<sup>134</sup>

Es scheint, dass bei einer starken Acidität aufgrund der vermehrten Bildung an Nebenprodukten die Oberfläche des Silberkatalysators deaktiviert wird. Dies könnte durch Kohlenstoffreste verursacht werden, die sich während der Reaktion auf der Oberfläche anreichern. Da die Hydrierung von Propionaldehyd fast zu gar keinen Nebenprodukten führte, erklärt dies auch die höhere Aktivität der Hydrierung von Propionaldehyd bei den gemischten Trägern im Vergleich zur Hydrierung von Allylalkohol.

### *Struktureller Einfluss*

Es können verschiedene Mechanismen angenommen werden, nach denen das Trägermaterial die katalytischen Eigenschaften des aufgetragenen Metalls beeinflusst. Da die TEM-Untersuchungen ergaben, dass ein Einfluss durch unterschiedliche Partikelgrößen ausgeschlossen werden konnte, wird angenommen, dass das Trägermaterial, insbesondere die Acidität, einen Einfluss auf die Eigenschaften der Silberpartikel besitzt, der allerdings abschließend noch nicht genau geklärt werden konnte. Eine veränderte Partikeloberflächenstruktur ist vermutlich auszuschließen, da die vorliegenden TEM-Aufnahmen keinen Hinweis auf Unterschiede in der Oberflächenstruktur ergaben. Infolgedessen kann ein struktureller Effekt, verursacht durch den Träger auf die Silberpartikel, vernachlässigt werden.

### *Einfluss Metall-Träger-Grenzfläche*

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass eine direkte Beteiligung des Trägermaterials an der katalytischen Reaktion vorliegen könnte. Vermutlich entstehen spezifische, aktive Plätze an der Metall-Träger-Grenzfläche, die in der Lage sind, die verschiedenen funktionellen Gruppen des Acroleinmoleküls zu koordinieren und zu aktivieren. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass der Austausch der OH-Gruppen von Siliziumoxid gegen Deuterium zu O-D-Gruppen sehr schnell in der Gegenwart von Silbernanopartikeln verläuft.<sup>4,7</sup> Dies spiegelt den starken Einfluss der Metall-Träger-Grenzfläche und damit des Trägermaterials auf die Aktivität von Silberkatalysatoren in der Hydrierung wider.<sup>18</sup>

### *Elektronischer Einfluss*

Acide Trägermaterialien sind ebenfalls in der Lage, einen Einfluss auf das Metall auszuüben, wie es bereits in Kapitel 2.4 beschrieben wurde. Es kann z.B. ein indirekter Einfluss des Trägermaterials auf das Metall vorliegen, der durch eine Induktion von elektropositiven Zentren eine elektronische Beeinflussung hervorruft. Loffreda et al.<sup>30,31</sup> beobachteten mittels theoretischen Berechnungen der Hydrierung von Acrolein an Pt(111)-Katalysatoren, dass eine bevorzugte Hydrierung der Carbonylgruppe an diesen Oberflächen vorlag. Die Produktverteilung hängt allerdings von der Desorption der Produkte ab. Die Desorption von Propionaldehyd ( $22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erfolgt leichter als die von Allylalkohol ( $104 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dies erklärt dann die höhere Selektivität zu Propionaldehyd gegenüber Allylalkohol, die in experimentellen Untersuchungen erhalten wird. Ein solches Verhalten könnte in einem geringeren Maße im Fall der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren durch das acide Trägermaterial bedingt sein, das eine d-Bandverschiebung des Silbers hervorrufen kann. Damit nähert sich dessen katalytisches Verhalten dem von Pt an. Das bedeutet, die C=C-Doppelbindung wird stärker an der Ag-Oberfläche adsorbiert, wodurch ein geringerer Umsatz sowie eine größere Menge an Folge- und Nebenprodukten erhalten werden.

### *Vergleich mit Literatur*

Aus den Ergebnissen der katalytischen Untersuchungen und den Charakterisierungen der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren geht somit hervor, dass Unterschiede in der Aktivität und der Selektivität in der Hydrierung von Acrolein durch

die Acidität hervorgerufen werden, die nicht mit der Zusammensetzung des Trägermaterials (Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) korreliert werden können.

Um diese Annahmen zu unterstützen, können einige Ergebnisse aus der Literatur herangezogen werden. In der Hydrierung von Zimtaldehyd an Pt modifizierten Molekularsieben erhielten Hájek, Murzin et al.<sup>138</sup> einen Anstieg der Aktivität mit steigender Acidität des Trägermaterials. Außerdem ergab sich eine Abnahme der Selektivität zum ungesättigten Alkohol. Ähnliche Ergebnisse wurden von den Autoren an Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erhalten.<sup>139</sup> Je nach verwendetem Trägermaterial wurden unterschiedliche Produktverteilungen erhalten und dies wies darauf hin, dass das Trägermaterial eine bedeutende Rolle spielt und die Adsorptions- und Desorptionsstärke der Reaktanden beeinflusst. Lewis-acide Plätze, die an der Metall-Träger-Grenzfläche positioniert waren, führten in der Hydrierung von Zimtaldehyd<sup>171</sup> und Crotonaldehyd<sup>172</sup> zu einer bevorzugten Adsorption der Carbonylgruppe. Die Gruppe von Koningsberger fand heraus, dass die Eigenschaften der  $\text{H}_2$ -Chemisorption von geträgerten Metallpartikeln (Pt) von der Ionizität oder den Säure/Base-Eigenschaften des Trägermaterials abhängen. (Siehe Kapitel 2.4) Jedoch handelte es sich in diesen Untersuchungen um wesentlich kleinere Metallpartikel als in der hier vorliegenden Arbeit.<sup>125,126,127,128,135</sup>

Eine Abhängigkeit der Aktivität von der Lewis-Acidität der Metallkatalysatoren auf  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit variierendem Siliziumoxid/Aluminiumoxid-Verhältnis wurde auch von Yasuda et al.<sup>173</sup> und Venezia et al.<sup>140</sup> ermittelt. Reschetilowski et al.<sup>174,175</sup> erklärten die Metall-Träger-Wechselwirkung der Katalysatoren mit variierender Trägeracidität mittels des HSAB-Konzeptes von Pearson.<sup>176</sup> Die Autoren beobachteten einen Aktivitätsverlust in Hydrier- und Isomerisierungsreaktionen mit steigender Acidität des Trägermaterials.

Aus diesen Studien geht hervor, dass die Acidität des Trägermaterials eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse der Aktivitäten und der Selektivitäten der vorliegenden Katalysatoren bieten kann. Außerdem konnte die auffallende Korrelation der Acidität mit den katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren zeigen, dass diese sich nicht durch einen reinen Effekt der Trägerzusammensetzung erklären ließen. Im Prinzip kommt nur eine elektronische Wechselwirkung in Frage, die in der Regel nur für Metallpartikel beobachtet wird, die kleiner sind als die hier betrachteten Ag-Partikel.

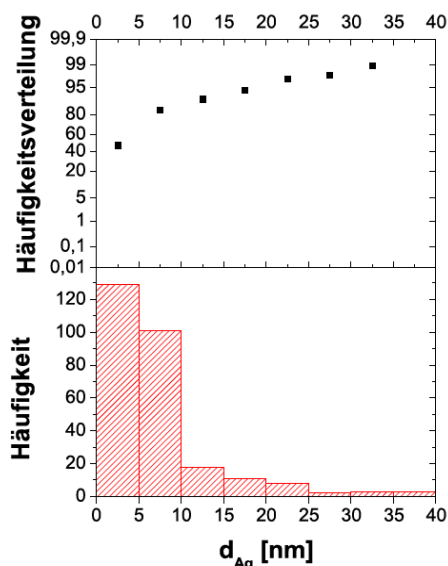


Es ist dabei zu berücksichtigen, dass ein enger Kontakt der Silberpartikel mit dem Träger vorliegt, da dieser die Partikel teilweise einhüllt (siehe Abbildung 21). Daraus folgt, dass eine Wechselwirkung des Metalls mit Lewis-aciden Trägern zu einer Beeinflussung der Adsorptionseigenschaften von Wasserstoff und Acrolein sowie des Bedeckungsgrades der Oberfläche mit den beiden Substraten führen und somit eine Änderung der Hydriereigenschaften des Silbers hervorrufen kann.

## 5.2 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren: Einfluss der Vorbehandlung

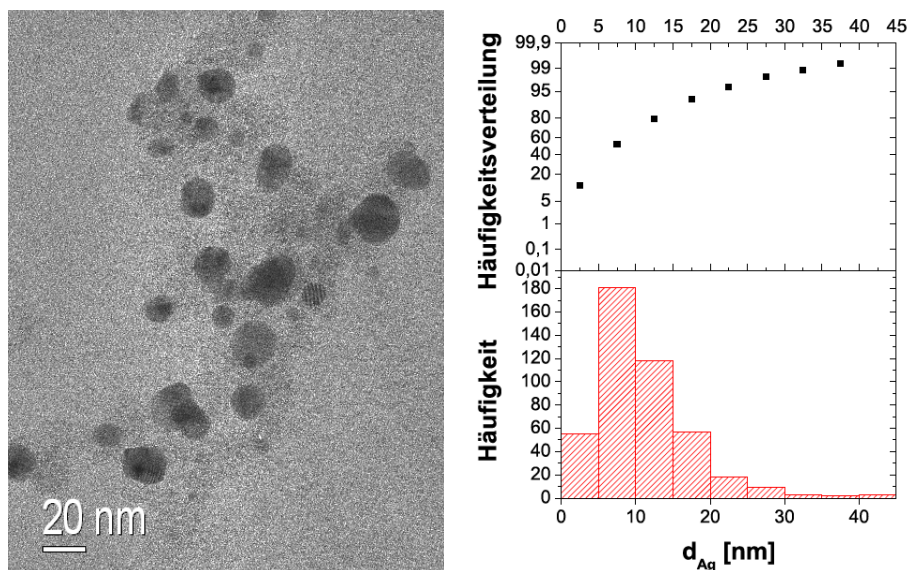
### 5.2.1 Charakterisierung der 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren

Die 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren wurden im Anschluss an die Vorbehandlungen sowie nach dem Einsatz in der Hydrierung von Acrolein mittels TEM untersucht. Dies diente dazu herauszufinden, ob die Ag-Partikelgrößen sich durch die Vorbehandlungen verändern. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Vorbehandlung mit Sauerstoff zu veränderten Ag-Partikeln führen kann.<sup>145,161,168</sup> Auch die Oberflächenstruktur kann durch die Vorbehandlung in verschiedenen Medien bei unterschiedlichen Temperaturen erheblich beeinflusst werden, wie es in Abschnitt 2.5 dargestellt wurde.



**Abbildung 35:** Silberpartikelgrößenverteilung des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW Katalysators nach Reduktion in H<sub>2</sub> bei 325 °C für 1 h.

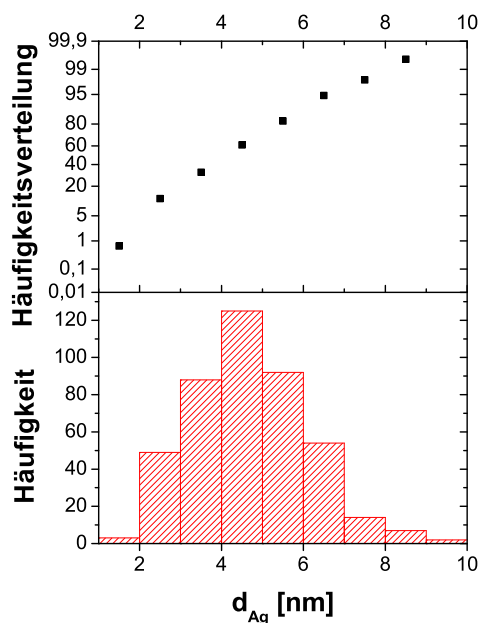
In Abbildung 35 ist die Silberpartikelgrößenverteilung des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325-Katalysators gezeigt, die anhand der TEM-Untersuchung an diesem Katalysator ermittelt wurde. Die Silberpartikel zeigten nach der Reduktion eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche mit einer mittleren Silberpartikelgröße von  $(7,5 \pm 6,2)$  nm. In Abbildung 36 ist eine TEM-Aufnahme des reduzierten Katalysators nach dem Einsatz in der Acroleinhydrierung bei 250 °C in einer hohen Vergrößerung zu sehen.



**Abbildung 36:** Links: TEM-Aufnahme des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW Katalysators nach Hydrierung von Acrolein ( $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}^{-1}$ ) bei 250 °C und 10 bar; rechts: Silberpartikelgrößenverteilung.

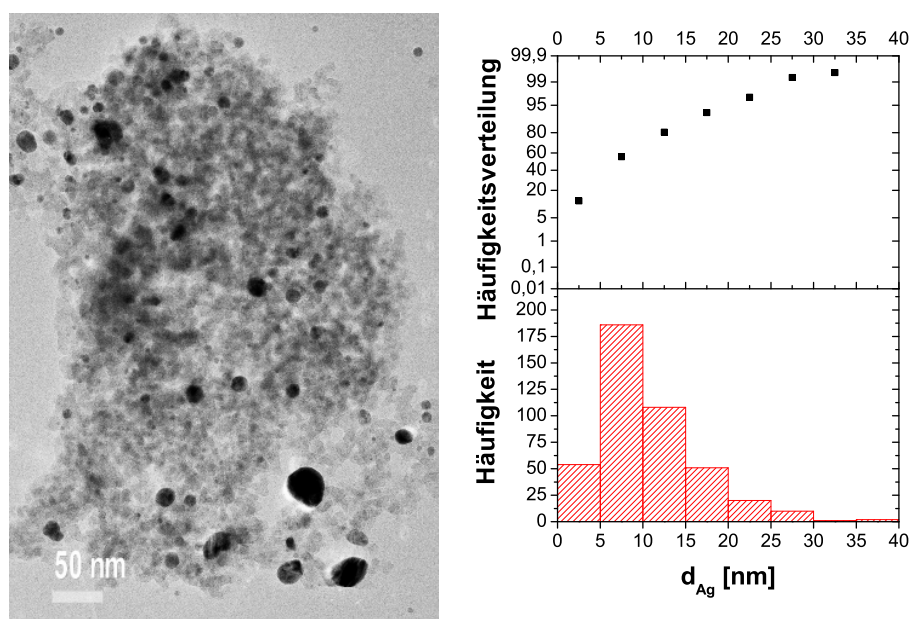
Wie in der statistischen Auftragung (Abbildung 36 rechts) ersichtlich ist, scheinen die Silberpartikel durch die Reaktion mit Acrolein im reduzierenden Milieu angewachsen zu sein. Die Auswertung ergab, dass die Silberpartikelgröße auf  $(11,1 \pm 6,4) \text{ nm}$  durch die Reaktion erhöht wurde.

In Abbildung 37 ist die Silberpartikelgrößenverteilung der oxidierten Probe vor der Katalyse gezeigt.



**Abbildung 37:** TEM-Aufnahme des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW Katalysators nach Reduktion in H<sub>2</sub> bei 325 °C für 1 h und Oxidation in O<sub>2</sub> bei 250 °C für 15 min.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Ergebnissen ist in Abbildung 37 zu erkennen, dass die Silberpartikel durch die Oxidation in reinem Sauerstoff immer noch eine enge Verteilung auf der Oberfläche besitzen, aber entgegen den Ergebnissen der Literatur<sup>154,161</sup> deutlich kleinere mittlere Partikelgrößen aufwiesen (siehe Tabelle 11). Als nächstes ist eine TEM-Aufnahme des oxidierten Katalysators nach der Hydrierung von Acrolein gezeigt.



**Abbildung 38: TEM-Aufnahme des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250-Katalysators nach dem Einsatz in der Acroleinhydrierung ( $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ ) bei 250 °C und 10 bar.**

Darauf ist eine gute Verteilung der Silberpartikel auf der Oberfläche von SiO<sub>2</sub> zu erkennen mit einigen Ansammlungen von sehr großen Silberpartikeln.

In Tabelle 11 sind die ermittelten Silberpartikeldurchmesser zusammen mit der Standardabweichung aller Proben angegeben.

**Tabelle 11: Übersicht über die Silberpartikelgrößen der 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren.**

| Katalysator   | $d_{\text{Ag}}$ [nm] |
|---|----------------------|
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325                         | $7,5 \pm 6,2$        |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 nach Katalyse           | $11,1 \pm 6,4$       |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250                    | $4,7 \pm 1,4$        |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 nach Katalyse      | $10,7 \pm 5,9$       |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R250 nach Katalyse | $11,3 \pm 5,3$       |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R325 nach Katalyse | $7,8 \pm 4,5$        |

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass eine Oxidation bei 250 °C im Anschluss an die Reduktion bei 325 °C eine Verringerung der Silberpartikelgröße um fast die Hälfte

hervorrief. Die TEM-Analysen der Katalysatoren im Anschluss an den Einsatz in der Hydrierung zeigten, dass sich trotz unterschiedlicher Vorbehandlungen für alle Proben ähnliche Werte ergaben, mit Ausnahme der oxidierten Probe, die zusätzlich vor der katalytischen Untersuchungen bei 325 °C (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325 nach Katalyse) reduziert wurde. Für letztere wurde die gleiche Ag-Partikelgröße erhalten wie für 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.

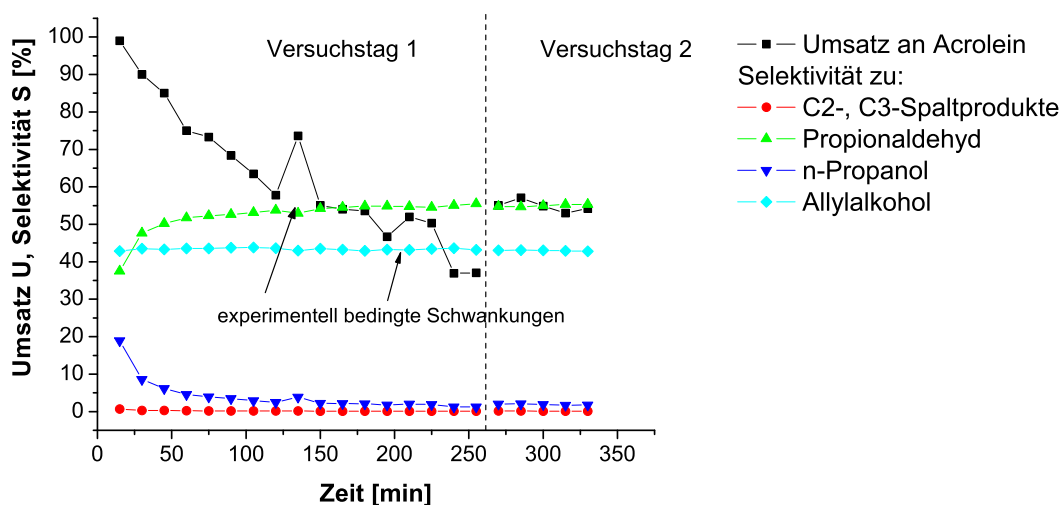
Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Partikeldurchmesser durch eine Oxidation bei 250 °C ist, dass Sauerstoff in die Silberpartikel eindringt, dort auf Oktaederplätze wandert und dadurch das fcc-Metallgitter des Silbers aufweitet.<sup>161,168,177</sup> Da bereits sehr kleine Partikel vorliegen, kommt es durch das Aufweiten zu einer Separation, so dass noch kleinere Partikel entstehen. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass adsorbierter Sauerstoff an Silber in der Lage ist, dessen Oberflächenenergie herabzusetzen, so dass kleinere Partikeldurchmesser auch stabilisiert werden könnten.<sup>145,177</sup> Seyedmonir et al.<sup>155</sup> nahmen anhand der Ergebnisse aus der Literatur<sup>154,178</sup> an, dass die Bildung von Subsurface-Sauerstoffspezies bei größeren Partikeldurchmessern ausgeprägter ausfällt als bei kleineren.

Ein erneutes Anwachsen der Partikel durch die Reduktion mit Wasserstoff bei 250 °C könnte damit erklärt werden, dass Subsurface-Sauerstoff, der sowohl durch die Oxidation als auch durch das sauerstoffhaltige Edukt entstanden sein könnte, wieder aus dem Silber herausgelöst wird und das Silber die thermodynamisch stabilere Anordnung annimmt. Die Reaktion von 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325 in Anwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsgasgemisch bei 250 °C führte zur gleichen Silberpartikelgröße wie bei 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325. Dies würde bedeuten, dass es durch die Reduktion bei 325 °C, im Anschluss an die Oxidation, zu einer besseren Stabilisierung der kleineren Silberpartikel führte.

### 5.2.2 Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren

Die katalytischen Untersuchungen an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren erfolgten im Mikro-Strömungsrohr-Reaktorsystem, das in 4.3.1 beschrieben wurde. Die Proben, mit Ausnahme von 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250, wurden direkt vor der Hydrierung von Acrolein in Wasserstoff bei 325 °C in der Apparatur vorbehandelt. Der zeitliche

Verlauf der Aktivität und der Selektivität in der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 ist in Abbildung 39 gezeigt.



**Abbildung 39:** Ergebnisse der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 mit  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ , bei 10 bar und 250 °C. Experiment wurde an zwei Tagen durchgeführt (Anhang: Tabelle 55-Tabelle 56; S,134).

Da sich ein stationärer Zustand nicht innerhalb eines Tages eingestellt hatte, wurde das Experiment am darauf folgenden Tag fortgesetzt. Die Probe wurde dazu über Nacht unter Schutzgas belassen, um den Einfluss von Luftsauerstoff auf die Probe zu verhindern. Nach dem Abkühlen und erneutem Aufheizen auf 250 °C in Wasserstoff wurde dann der stationäre Zustand erreicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sowie die der katalytischen Untersuchungen an unterschiedlich vorbehandelten Proben sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Ergebnisse der katalytischen Untersuchung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW nach verschiedenen Vorbehandlungen bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  und 250 °C (Anhang Tabelle 55-Tabelle 60; S, 134-136).

| Katalysator                    | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW |           |                   |                   |
|--------------------------------|--------------------------|-----------|-------------------|-------------------|
|                                | R325                     | R325 O250 | R325 O250<br>R250 | R325 O250<br>R325 |
| Umsatz an Acrolein             | 48 %                     | 91 %      | 87 %              | 51 %              |
| Selektivität zu Allylalkohol   | 43 %                     | 35 %      | 39 %              | 51 %              |
| Selektivität zu Propionaldehyd | 54 %                     | 31 %      | 36 %              | 46 %              |
| Selektivität zu n-Propanol     | 2 %                      | 32 %      | 23 %              | 2 %               |
| Selektivität zu Spaltprodukten | 1 %                      | 2 %       | 2 %               | 1 %               |

Die verschiedenen Experimente wurden unter den gleichen Bedingungen, d.h. bei 10 bar, 250 °C und einem H<sub>2</sub>/Acrolein-Verhältnis von 20, durchgeführt. Das W/F<sub>AC,0</sub>-Verhältnis war bei allen Messungen gleich und betrug 15,3 g<sub>Kat</sub> h mol<sup>-1</sup>. Außerdem wurde für jedes Experiment eine frische Probe des Katalysators verwendet und individuell vorbehandelt. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Änderungen in den katalytischen Eigenschaften nicht durch Katalyse/Vorbehandlungszyklen, sondern allein durch die jeweilige Vorbehandlung einer frischen Probe hervorgerufen wurden.

Durch den oxidativen Schritt bei 250 °C in der Vorbehandlung konnte die Hydrieraktivität des Katalysators stark erhöht werden. Außerdem ergab sich eine Abnahme der Selektivitäten zu den beiden Hauptprodukten Allylalkohol und Propionaldehyd, da die Folgereaktion zu n-Propanol verstärkt stattfand. Eine anschließende Reduktion einer oxidierten Probe bei 250 °C führte zu ähnlichen Ergebnissen. Dies war zu erwarten, da die Hydrierung bei dieser Temperatur in Wasserstoff durchgeführt wurde. Eine Reduktionstemperatur von 325 °C dagegen führte zu einer verringerten Aktivität, der Umsatz sank auf ~ 50 % ab und entsprach damit dem Umsatz des nicht oxidativ vorbehandelten Katalysators. Der Vergleich der Selektivität zu Allylalkohol dieser beiden Katalysatoren ergab einen Anstieg von 43 % auf 51 %. Des Weiteren überwog bei allen oxidativ vorbehandelten Proben die Selektivität zu Allylalkohol geringfügig gegenüber der zu Propionaldehyd (siehe Tabelle 12).

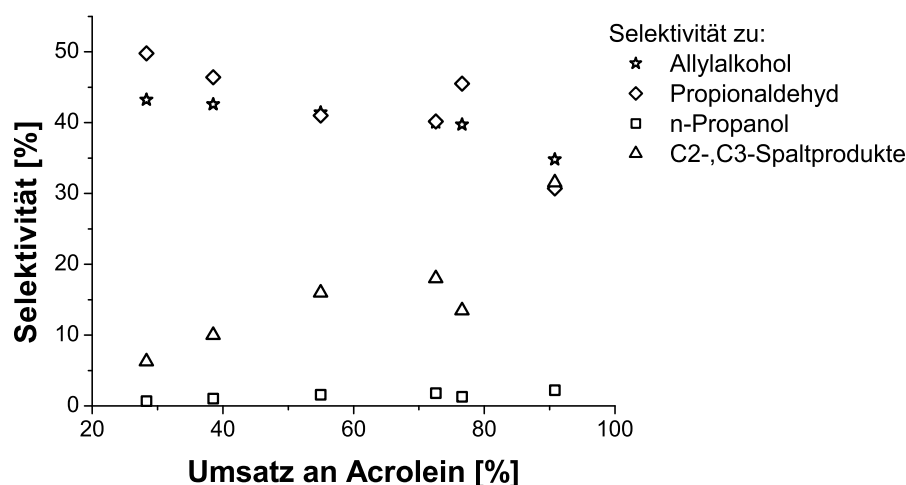
Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse sollen theoretische Untersuchungen von Neyman et al.<sup>22</sup> herangezogen werden. Silbereinkristalloberflächen, wie Ag(111), an denen sich Subsurface-Sauerstoffspezies befanden, erzielten eine niedrigere Energiebarriere zur Bildung des Allylalkohols im Vergleich zur Bildung des Propionaldehyds, so dass sich eine höhere Selektivität zum gewünschten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkohol damit erklären lässt. Silbereinkristalle, die Subsurface-Sauerstoff-Spezies besaßen, waren jedoch für die Hydrierung weniger aktiv, da sich deutlich höhere Aktivierungsenergien für die Addition eines Wasserstoffs an Acrolein ergaben im Vergleich zu einer sauerstofffreien Silberoberfläche. Die erhöhten Aktivitäten der hier vorliegenden oxidierten Ag-Katalysatoren müssen somit auf andere Gründe zurückgeführt werden. Dabei ist zu bedenken, dass die Ag-

Partikelgrößen der Katalysatoren im Nanometerbereich liegen und dadurch sich von dem katalytischen Verhalten von Einkristalloberflächen unterscheiden. Somit könnte eine erhöhte Wasserstoffaktivierung durch die Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff eine Erklärung für die hohen Umsätze der oxidativ vorbehandelten Katalysatoren sein, wie sie von Mohammad et al.<sup>21,152</sup> beschrieben wurde.

Die niedrigeren Selektivitäten zu den Hauptprodukten, die nach der Oxidation sowie nach der Oxidation und Reduktion bei gleicher Temperatur erhalten wurden, hingen möglicherweise zusätzlich mit den hohen Umsätzen an Acrolein zusammen. Es konnte bereits für Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 eine Abhängigkeit der Selektivitäten vom Umsatz beobachtet werden, wenn dieser einen Wert von etwa 60 % überschritt. Aus diesem Grund galt es herauszufinden, ob eine Abhängigkeit der erzielten Selektivitäten in Tabelle 12 vom Umsatz vorliegt.

### 5.2.3 Ermittlung einer Selektivitäts-Umsatz-Kurve

Um die erhaltenen Selektivitäten der Acroleinhydrierung an unterschiedlich vorbehandelten Silberkatalysatoren besser einordnen und vergleichen zu können, wurde das  $W/F_{AC,0}$ -Verhältnis (W: Gewicht des Katalysators;  $F_{AC,0}$ : Durchfluss an Acrolein) variiert, indem unterschiedliche Einwaagen des Katalysators verwendet wurden. Für den oxidativ vorbehandelten Katalysator wurden Einwaagen zwischen 230,6 und 76,9 mg verwendet und die erhaltenen Selektivitäten gegen den erzielten Umsatz aufgetragen.



**Abbildung 40:** Auftragung der Selektivitäten zu Allylalkohol und Propionaldehyd gegen den Umsatz an Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 bei 10 bar, 250 °C und unterschiedlichen  $W/F_{AC,0}$  (Anhang: Tabelle 62-Tabelle 68; S. 137-142).



Abbildung 40 und Tabelle 13 zeigen, dass im Fall einer oxidativen Vorbehandlung des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250-Katalysators die Selektivitäten zu den Produkten vom Umsatz an Acrolein abhängen.

**Tabelle 13: Umsätze und Selektivitäten der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 bei 10 bar, 250 °C bei unterschiedlichen W/F<sub>AC,0</sub> (Anhang: Tabelle 62-68; S. 137-142).**

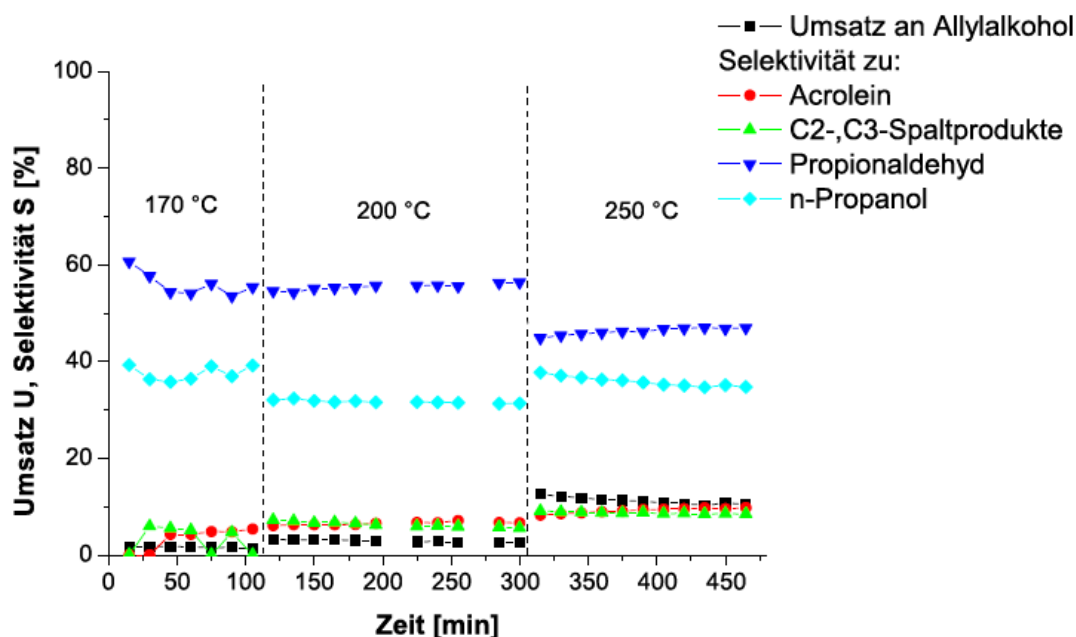
|   |      |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|------|
| <b>Umsatz an Acrolein [%]</b>             | 28,3 | 38,5 | 55,0 | 72,6 | 76,6 | 90,8 |
| <b>Selektivität zu Spaltprodukten [%]</b> | 0,7  | 1,0  | 1,6  | 1,8  | 1,3  | 2,2  |
| <b>Selektivität zu Propionaldehyd [%]</b> | 49,8 | 46,4 | 41,0 | 40,2 | 45,5 | 30,7 |
| <b>Selektivität zu n-Propanol [%]</b>     | 6,3  | 10,0 | 16,0 | 18,0 | 13,5 | 31,6 |
| <b>Selektivität zu Allylalkohol [%]</b>   | 43,2 | 42,6 | 41,4 | 40,0 | 39,7 | 34,8 |

Dabei ergab sich, dass die Selektivitäten zu Propionaldehyd und zu n-Propanol eine stärkere Abhängigkeit aufwiesen als die Selektivitäten zu Allylalkohol und den Spaltprodukten. Außerdem ergab sich ein Zusammenhang zwischen beiden Selektivitäten zu Propionaldehyd und n-Propanol. Eine Zunahme der Selektivität zu Propionaldehyd bei sinkendem Umsatz ging einher mit einer entsprechenden Verringerung der Menge an gebildeten n-Propanol. Dies bedeutet für den oxidativ vorbehandelten Katalysator 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250, dass n-Propanol hauptsächlich aus der Folgereaktion von Propionaldehyd entsteht.

Untersuchungen an Silbereinkristalloberflächen<sup>22</sup> haben ergeben, dass keine bevorzugte Aktivierung der C=O- oder der C=C-Doppelbindung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden vorliegt. Theoretische Betrachtungen an Silbereinkristalloberflächen von Neyman et al.<sup>21,152</sup> ergaben, dass in Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff, die Anlagerung des ersten bzw. des zweiten Wasserstoffatoms die höchsten Aktivierungsbarrieren aufweisen. Das Verhältnis der Aktivierungsbarrieren zur Bildung von Allylalkohol und zur Bildung von Propionaldehyd bestimmt somit die Produktverteilung. Die bevorzugte Bildung von n-Propanol aus Propionaldehyd lässt sich dann damit erklären, dass die Folgereaktion mit Wasserstoff an der C=O-Doppelbindung des Propionaldehyds leichter stattfindet als an der C=C-Doppelbindung des Allylalkohols. Dabei ist anzumerken, dass im Fall der vorliegenden Katalysatoren Silber-Nanopartikeln untersucht wurden, und diese unterschiedliche Charakteristiken als Einkristalloberflächen oder das Volumenmaterial aufweisen können.<sup>36,122</sup>

### 5.2.4 Hydrierung von Allylkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW

Um herauszufinden, welche Produkte durch eine Hydrierung von Allylkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 entstehen können, wurde dieses als Edukt in der Hydrierung verwendet und unter den gleichen Bedingungen wie Acrolein untersucht. Die Reaktionstemperatur wurde zusätzlich im Temperaturbereich von 170 bis 250 °C variiert.



**Abbildung 41:** Hydrierung von Allylkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 bei  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ , 10 bar und unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Anhang: Tabelle 71, S. 144).

In Abbildung 41 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes an Allylkohol und der Selektivitäten zu sehen. Als Hauptprodukte der Hydrierung von Allylkohol bilden sich Propionaldehyd und n-Propanol. Bis 200 °C wurden keine starken Veränderungen des Umsatzes an Allylkohol und der Selektivitäten zu Propionaldehyd, n-Propanol und Acrolein beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur stieg der Umsatz an Allylkohol von 2 % auf 10 % an und erzielte damit bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C einen fünffach höheren Wert. Die Selektivität zu Propionaldehyd wurde etwas geringer und gleichzeitig nahmen die Selektivitäten zu n-Propanol und zu Acrolein entsprechend zu. Dies bedeutet, dass eine Rückreaktion des Allylkohols zu Acrolein in einem geringen Maß möglich ist. Da die Umsätze an Allylkohol jedoch im Vergleich zu Acrolein bei gleichen Reaktionsbedingungen eher gering ausfallen, kann diese Rückreaktion in der Hydrierung von Acrolein

vernachlässigt werden. Die Ergebnisse der Hydrierung von Allylalkohol bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

**Tabelle 14: Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Allylalkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Anhang: Tabelle 71 S. 144).**

| Reaktionstemperatur [°C]                  | 170  | 200  | 250  |
|---|------|------|------|
| Umsatz an Allylalkohol [%]                | 1,7  | 2,8  | 10,6 |
| Selektivität zu Acrolein [%]              | 5,1  | 6,8  | 9,6  |
| Selektivität zu C2-,C3-Spaltprodukten [%] | 2,3  | 5,8  | 8,5  |
| Selektivität zu Propionaldehyd [%]        | 54,5 | 55,9 | 46,9 |
| Selektivität zu n-Propanol [%]            | 38,1 | 31,5 | 35,0 |

Die Ergebnisse in Tabelle 14 zeigen, dass aus etwa 50 % des umgesetzten Allylalkohols Propionaldehyd gebildet wurde. Die restlichen 50 % verteilen sich hauptsächlich auf n-Propanol und in geringem Maße auf Acrolein und die Spaltprodukte.

Im Anschluss wurde der oxidativ vorbehandelte Katalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250) in der Hydrierung von Allylalkohol unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

**Tabelle 15: Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Allylalkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  bei unterschiedlichen Temperaturen (Anhang: Tabelle 72-71; S. 145-145).**

| Reaktionstemperatur [°C]                  | 170  | 200  | 250  |
|---|------|------|------|
| Umsatz an Allylalkohol [%]                | 2,1  | 7,2  | 53,5 |
| Selektivität zu Acrolein [%]              | 0,7  | 3,3  | 1,3  |
| Selektivität zu C2-,C3-Spaltprodukten [%] | 3,7  | 11,9 | 24,5 |
| Selektivität zu Propionaldehyd [%]        | 42,4 | 41,4 | 11,9 |
| Selektivität zu n-Propanol [%]            | 53,2 | 43,4 | 62,3 |

Theoretische Untersuchungen von Solomon et al.<sup>121</sup> ergaben, dass mit Sauerstoff behandelte Ag(110)-Oberflächen als Dehydrierungsreagenz in der Dehydrierung von Allylalkohol zu Acrolein eingesetzt werden können. An den vorliegenden Silbernanopartikeln war eine Dehydrierung von Allylalkohol ebenfalls möglich. Jedoch ergab sich für den oxidativ vorbehandelten Silberkatalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250) eine geringere Selektivität zu Acrolein als im Vergleich für den reduktiv

vorbehandelten Katalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325). Dies könnte mit der erhöhten Aktivität des oxidativ vorbehandelten Katalysators zusammenhängen, die bereits in der Hydrierung von Acrolein beobachtet wurde. So ist anzunehmen, dass Acrolein aus der Dehydrierung von Allylalkohol direkt wieder zu den entsprechenden Produkten hydriert wird, noch bevor es desorbieren kann. Ebenso ist anzunehmen, dass der höhere Bedeckungsgrad an Wasserstoff an den oxidativ vorbehandelten Oberflächen ebenfalls eine wichtige Rolle spielt.<sup>21,152</sup> Dies würde auch das Auftreten der hohen Menge an Spaltprodukten erklären, die mit der Reaktionstemperatur stark zunahm. Die theoretischen Ergebnisse an Einkristalloberflächen können nur als eine Erklärungsmöglichkeit dienen. Eine Übertragung auf das Verhalten von Nanopartikeln ist nicht möglich.

### 5.2.5 Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW

Die Hydrierung von Propionaldehyd wurde an einer reduktiv sowie an einer oxidativ vorbehandelten Probe des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysators durchgeführt. Es wurden die gleichen Bedingungen wie im Fall der zuvor beschriebenen Hydrierung von Allylalkohol verwendet.

Zunächst wurde die mit Wasserstoff vorbehandelte Probe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16:** Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 bei 10 bar,  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$  bei unterschiedlichen Temperaturen (Anhang: Tabelle 74-73; S. 146-146).

| Reaktionstemperatur [°C]                  | 170 | 200 | 250  |
|---|-----|-----|------|
| Umsatz an Propionaldehyd [%]              | 1,6 | 3,0 | 13,0 |
| Selektivität zu Acrolein [%]              | 0   | 0   | 0    |
| Selektivität zu C2-,C3-Spaltprodukten [%] | 0   | 0   | 0    |
| Selektivität zu n-Propanol [%]            | 100 | 100 | 100  |
| Selektivität zu Allylalkohol [%]          | 0   | 0   | 0    |

Bei Temperaturen unterhalb von 250 °C wurde nur ein geringer Umsatz an Propionaldehyd erhalten. Der Blindumsatz an Propionaldehyd lag bei 0,15 %. Erst oberhalb von 200 °C stieg der Umsatz auf über 10 % an. Als einziges Hydrierungsprodukt wurde n-Propanol gebildet. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der

Hydrierung von Allylkohol zeigte außerdem, dass die Umsätze an Propionaldehyd und Allylkohol in etwa gleich waren.

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 zusammengefasst. Dieser Katalysator wurde vor der Katalyse extern vorbehandelt. Es ist zu erkennen, dass außer der Bildung des Folgeprodukts n-Propanol keine Isomerisierung, keine Dehydrierung und keine weiteren Nebenreaktionen stattfanden.

**Tabelle 17: Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 bei  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ ,  $p = 10 \text{ bar}$  bei unterschiedlichen Temperaturen (Anhang: Tabelle 76; S. 147).**

| Reaktionstemperatur [°C]                  | 170 | 200 | 250  |
|---|-----|-----|------|
| Umsatz an Propionaldehyd [%]              | 2,0 | 9,9 | 58,2 |
| Selektivität zu Acrolein [%]              | 0   | 0   | 0    |
| Selektivität zu C2-,C3-Spaltprodukten [%] | 0   | 0   | 0    |
| Selektivität zu n-Propanol [%]            | 100 | 100 | 100  |
| Selektivität zu Allylkohol [%]            | 0   | 0   | 0    |

Bei einer Temperatur von 170 °C liegt der Umsatz an Propionaldehyd noch in vergleichbarer Höhe zu dem nicht oxidativ vorbehandelten Katalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325). Mit steigender Temperatur nimmt der Umsatz des oxidativ vorbehandelten Katalysators (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250) jedoch im Vergleich zu dem reduzierten Katalysator deutlich stärker zu. Dies entspricht sowohl den Ergebnissen der Hydrierung von Acrolein als auch von Allylkohol an diesem oxidativ vorbehandelten Katalysator. Das Ergebnis der Hydrierung von Propionaldehyd ist somit eine Erklärung für die hohe Selektivität zum Folgeprodukt n-Propanol, welches bei der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 beobachtet wurde. Es bestätigt die Annahme aus den Untersuchungen zur Erstellung der Selektivitäts-Umsatzkurve an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250, dass die Selektivitäten zu Propionaldehyd und n-Propanol miteinander korreliert sind.

### 5.2.6 Formalkinetik der Acroleinhydrierung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250

Aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass die Partialdrücke an Wasserstoff und Acrolein die Selektivitäten zu den Produkten beeinflussen können.<sup>4,16</sup> Um

herauszufinden, inwiefern eine vergleichbare Abhängigkeit der Partialdrücke bei dem oxidativ vorbehandelten Katalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250) vorlag, wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Diese können sich in einigen Fällen auch gegenseitig beeinflussen. Stark vereinfacht lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Reaktionsordnungen der Hydrierung von Acrolein mit einem Potenzansatz der Form  $r = kp_{H_2}^m p_{AC}^n$  ermitteln.<sup>16</sup>

Zur Bestimmung der Formalkinetik der Acroleinhydrierung des oxidativ vorbehandelten Katalysators wurde der Partialdruck eines der beiden Edukte konstant gehalten, während der andere variiert wurde. Der konstante Wert kann dann mit der Geschwindigkeitskonstante zur Konstante  $k'$  zusammengefasst werden. Um den Gesamtdruck konstant zu halten, wurde eine entsprechende Menge Inertgas in das Reaktorsystem geleitet. Die Untersuchungen erfolgten mit einer Probenmenge von 30 mg, damit der Umsatz an Acrolein nicht über 20 % ansteigen konnte. Damit sollte die Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  sowie die Folgereaktion zu n-Propanol möglichst gering gehalten werden, denn mit steigendem Umsatz wird der Mechanismus der Reaktion durch den Einfluss von gekoppelten, parallelen oder rückläufigen Reaktionen immer komplizierter.<sup>179</sup> Weiterhin diene dies dazu, dass keine bzw. nur geringe Änderungen der Partialdrücke im Reaktor auftreten können. In Abbildung 42 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion mit variierendem Wasserstoffstrom gezeigt.

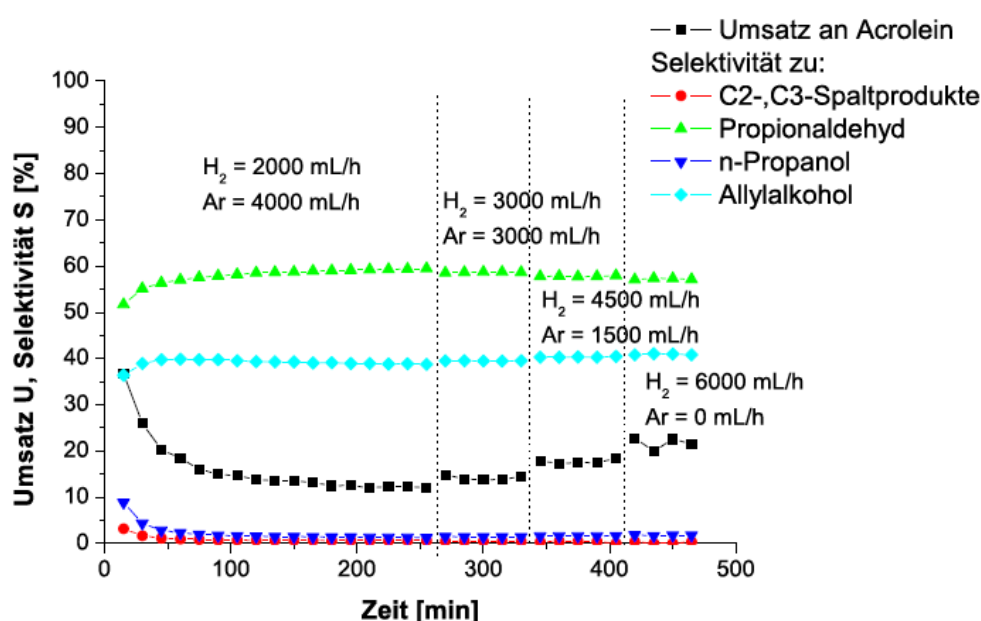
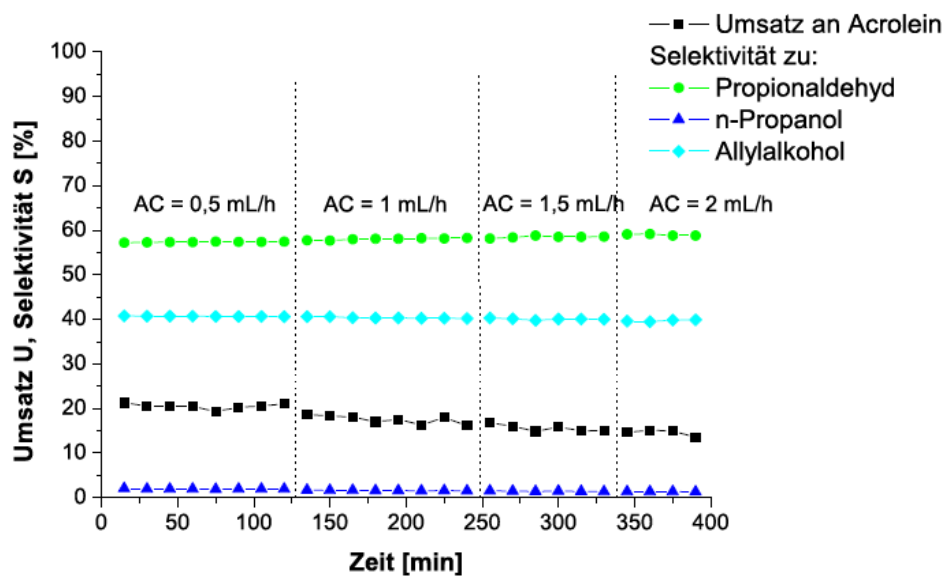


Abbildung 42: Kinetische Untersuchung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 mit variierendem H<sub>2</sub>-Partialdruck bei 10 bar und 250 °C (Anhang: Tabelle 77; S. 148).

Es ergaben sich sehr geringe Selektivitäten zu den C2-, C3-Spaltprodukten und dem gesättigten Alkohol, so dass diese vernachlässigt werden können. Die Änderungen der Selektivitäten zu den beiden Hauptprodukten durch die Variation des Wasserstoffdurchflusses fielen ebenfalls sehr gering aus. Es ist nur eine geringfügige Zunahme des Umsatzes mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zu erkennen.

Im Anschluss an das geschilderte Experiment wurde der Wasserstoffstrom konstant gehalten und der Partialdruck an Acrolein variiert. Die Auftragung des Umsatzes und der Selektivitäten gegen die Versuchsdauer ist in Abbildung 43 gezeigt.



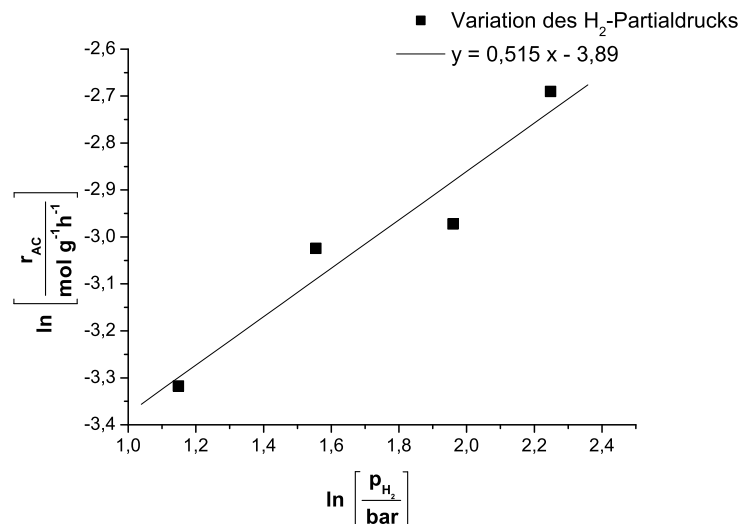
**Abbildung 43:** Kinetische Untersuchung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 mit variierendem Acroleinpartialdruck bei 10 bar und 250 °C (Anhang: Tabelle 78; S. 149).

Mit steigendem Acroleindurchfluss war eine sehr geringe Abnahme des Umsatzes zu beobachten. Die Selektivitäten zu den beiden Hauptprodukten blieben bei der Variation des Acroleinpartialdruckes konstant. Aus den erhaltenen Ergebnissen der oben gezeigten Untersuchungen wurden die Reaktionsordnungen bestimmt, indem der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ , bestimmt nach Gleichung (1), gegen den Logarithmus des Partialdrucks des Eduktes aufgetragen wurde.

$$r = \frac{X \cdot n_{AC}}{m_{Kat}} \quad (1)$$

$r$ : Reaktionsgeschwindigkeit;  $X$ : Umsatz an Acrolein;

$n_{AC}$ : Stoffmenge an Acrolein;  $m_{Kat}$ : Masse des Katalysators



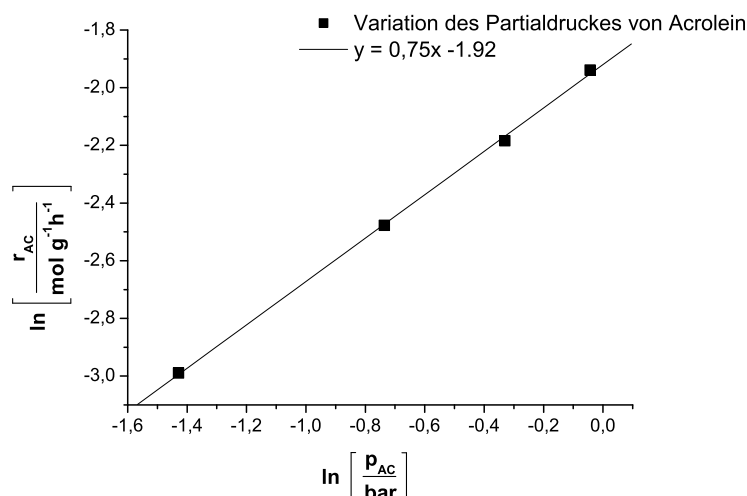
**Abbildung 44: Auswertung der kinetischen Untersuchung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 mit Variation des H<sub>2</sub>-Partialdruck.**

Die Auftragung in Abbildung 44 wurde aufgrund der Variation des Wasserstoff-Partialdruckes erhalten und zeigt eine Gerade, deren Steigung der Reaktionsordnung der Hydrierung in Bezug auf Wasserstoff entspricht, siehe Gleichung (2).

$$r = \frac{dp}{dt} \Rightarrow r = k' p^\alpha \xrightarrow{\text{logarithmieren}} \ln r = \ln k' + \alpha \ln p \quad (2)$$

$k'$ : Geschwindigkeitskonstante;  $p$ : Partialdruck;  $\alpha$ : Reaktionsordnung

Entsprechend konnte aus der Auftragung in Abbildung 45 die Reaktionsordnung in Bezug auf Acrolein bestimmt werden.



**Abbildung 45: Auswertung der kinetischen Untersuchung an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 mit Variation des Acrolein-Partialdruckes.**



In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsordnungen angegeben, die mittels der Geradengleichung aus den kinetischen Untersuchungen erhalten wurden.

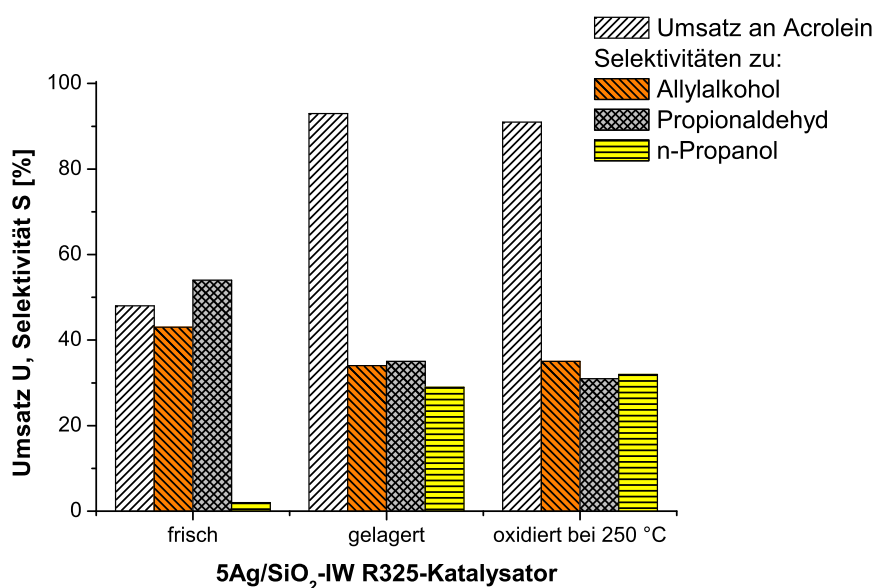
**Tabelle 18: Reaktionsordnungen der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                  | H <sub>2</sub> | Acrolein |
|------------------|----------------|----------|
| Reaktionsordnung | 0,52           | 0,75     |

Es wurden für beide Edukte gebrochene positive Reaktionsordnungen erhalten. Dies weist darauf hin, dass die aktive Oberfläche nicht komplett durch eine der beiden Komponenten bedeckt ist und dass beide den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrierung beeinflussen.<sup>16</sup>

### 5.2.7 Lagerung von 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren an Luft

Zusätzlich zu der möglichen Oxidation von Silberkatalysatoren durch das Sauerstoffatom des Eduktes scheint die Aufbewahrung im Dunkeln an Luft die Oberfläche des Silbers ebenfalls zu beeinflussen. Dies konnte an dem hohen Anstieg der Aktivität einer gelagerten Probe beobachtet werden, die von einem starken Anstieg der Folgereaktion zu n-Propanol begleitet wurde. Wie in Abbildung 46 zu sehen ist, besitzt die gelagerte Probe somit das gleiche katalytische Verhalten wie die Probe, die bei 250 °C für 15 min mit reinem Sauerstoff behandelt wurde.



**Abbildung 46: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten von frischem, gelagertem und oxidativ vorbehandeltem 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325-Katalysator bei  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ , 10 bar und 250 °C (Anhang: Tabelle 55-Tabelle 58, S. 134-135; Tabelle 69-Tabelle 70, S. 142-143).**

Die längere Lagerung einer reduzierten Probe an Luft bei Raumtemperatur hat somit den gleichen Effekt auf die Katalyse wie eine kurze Vorbehandlung in Sauerstoff bei erhöhter Temperatur. Der Grund für dieses Verhalten konnte noch nicht geklärt werden, da eine morphologische Änderung der Silberoberfläche durch den Luftsauerstoff bei Raumtemperatur nicht erfolgen kann.<sup>162</sup> Ein Sintern von Metallpartikeln während der Lagerung an Luft und einem damit verbundenen veränderten katalytischen Verhalten wurde bereits an Goldkatalysatoren auf oxidischen Trägern beobachtet.<sup>180</sup> Dort wurde angenommen, dass die Goldpartikel durch Wasser aus der Luft reduziert wurden und zu größeren Partikeln anwuchsen.

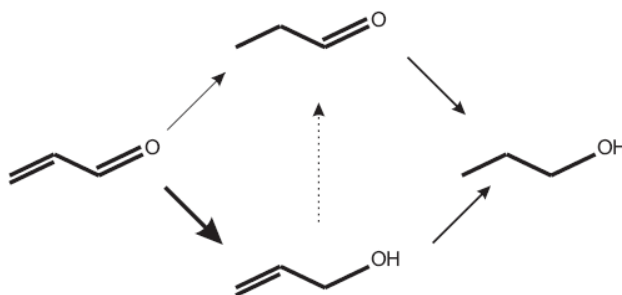
Starke Veränderungen der katalytischen Eigenschaften von Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren nach einer Lagerung an Luft für einige Monate wurden auch von Grünert et al.<sup>18</sup> beobachtet. Die Autoren nahmen an, dass diese Veränderungen durch einen reversiblen SMSI-Effekt hervorgerufen wurden. Die TiO<sub>x</sub>-Schicht wurde durch die Lagerung an Luft entfernt und es blieben exponierte Silberpartikel zurück. Eine Untersuchung von Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren nach einer Langzeitlagerung (10 Jahre) konnte ebenfalls zeigen, dass dies mit der TiO<sub>x</sub>-Schicht in Zusammenhang zu stehen scheint. Zusätzlich wurde der Einfluss einer oxidativen Vorbehandlung auf die gelagerten Katalysatoren untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, sind im Anhang (Kapitel 7.1) aufgeführt.

### 5.2.8 Diskussion der Ergebnisse zum Einfluss der Vorbehandlung

Untersucht wurde der Einfluss einer Sauerstoffvorbehandlung auf das katalytische Verhalten von Silber/Träger-Katalysatoren. Da die Partikelgrößen der unterschiedlich vorbehandelten Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren, die im Anschluss an die Hydrierung von Acrolein mittels TEM erhalten wurden, in einem Bereich von (7.8-11.3) nm lagen, war eine Abhängigkeit der Reaktion von der Partikelgröße vernachlässigbar.

Sowohl die Vorbehandlung von Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren in Sauerstoff bei 250 °C als auch die Lagerung einer reduzierten Probe an Luft bei Raumtemperatur hatte eine Aktivitätssteigerung in der Hydrierung von Acrolein zur Folge. Gleichzeitig wurde die Folgereaktion zu n-Propanol stark erhöht. Eine Reduktion bei 325 °C im Anschluss an die Oxidation bei 250 °C (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325) führte

dagegen zu einer verbesserten Selektivität zum gewünschten ungesättigten Alkohol, ohne dabei den Umsatz an Acrolein zu erhöhen (siehe Tabelle 12).



**Abbildung 47: Verlauf der Hydrierung von Acrolein an oxidativ vorbehandeltem 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren.**

Aus den katalytischen Untersuchungen der unterschiedlich vorbehandelten Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren ging hervor, dass n-Propanol sowohl aus Allylalkohol als auch aus Propionaldehyd gebildet wurde. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen der Selektivität zu Propionaldehyd und n-Propanol beobachtet werden. Nahm die Selektivität zu Propionaldehyd ab, so wurde die Selektivität zu n-Propanol entsprechend erhöht. Die Selektivitäts-Umsatzkurve des oxidativ vorbehandelten Katalysators konnte diesen Zusammenhang nochmals verdeutlichen, der auch durch die Hydrierung von Propionaldehyd bestätigt wurde. Bei dieser Hydrierung wurde n-Propanol als einziges Produkt detektiert.

Die Hydrierung von Acrolein durch unsere Gruppe<sup>7,16</sup> an Ag/ZnO-Katalysatoren bei einem Reaktionsdruck von 800 mbar in einem geschlossenen Kreislaufbatchreaktor zeigten, dass es bei diesem Druck zu einem Sintern der Silberpartikel kam. Aufgrund der größeren Silberpartikel und der damit verbundenen geringeren Metall-Träger-Grenzfläche wurde ein geringerer Umsatz an Acrolein erhalten. Des Weiteren sank die Selektivität zu Allylalkohol durch das Sintern der Silberpartikel auf 10 % von zuvor 29 % ab. Durch eine Behandlung des deaktivierten Katalysators in Luft (40 mbar; 2 min) konnte die Selektivität zu Allylalkohol um das zwei- bis dreifach erhöht werden.<sup>7,16</sup> TEM-Untersuchungen zeigten, dass durch die Luftbehandlung eine Redispersion der Silberpartikel hervorgerufen wurde. Das katalytische Verhalten von Ag/ZnO-Katalysatoren konnte aber nicht alleine auf diesen Effekt zurückgeführt werden.

XPS-Untersuchungen an Ag/SiO<sub>2</sub> lassen vermuten,<sup>7</sup> dass Sauerstoff in Silber gelöst wird und dadurch elektropositive Plätze (Ag<sup>δ+</sup>) entstehen. Es wird angenommen,

dass diese als aktive Zentren für die Hydrierung eine große Rolle spielen.<sup>16</sup> Bao et al.<sup>162</sup> nehmen an, dass Sauerstoffspezies, die sich unterhalb der obersten Silberschicht befinden, eine hohe Reaktivität gegenüber der Adsorption von polaren Molekülen besitzen sollten.

Sauerstoffspezies, die während der Kalzinierung in Luft oder der Oxidation in Sauerstoff auf der Oberfläche von Silberkatalysatoren adsorbiert werden, können durch die Anwesenheit von Wasserstoff in der Hydrierung wieder entfernt werden. Im Fall von Subsurface-Sauerstoffspezies ist anzunehmen, dass diese in Silber gelöst sind und sich unterhalb der Oberfläche befinden. Unter den Bedingungen der Hydrierung von Acrolein können diese Subsurface-Sauerstoffspezies bestehen bleiben.<sup>23,24</sup> Selbst nach einer Reduktion bei 500 °C wird keine vollständige Entfernung des Sauerstoffs erzielt. TPD-Messungen an Silberkatalysatoren haben gezeigt, dass es möglich ist, bis zu einer Temperatur von 800 °C noch geringe Mengen an Sauerstoff, die aus dem Volumen zu stammen scheinen, detektieren zu können.<sup>24</sup> Das bedeutet, dass die Katalysatoren der vorliegenden Arbeit selbst nach einer Reduktion im Anschluss an die Oxidation noch Subsurface-Sauerstoffspezies enthalten können, die sowohl einen Einfluss auf die Aktivität als auch die Selektivitäten haben.

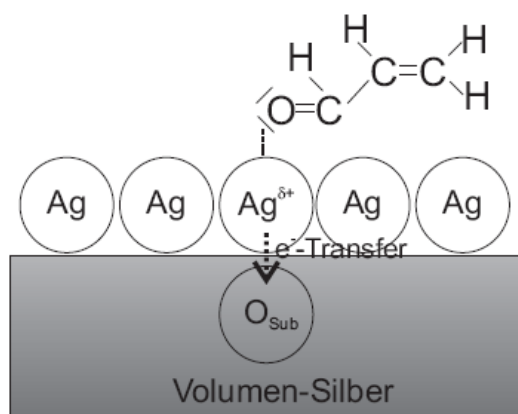
Die Ergebnisse der Lagerung der Katalysatoren ergaben, dass ein Eindringen von Sauerstoff während der Lagerung an Luft möglich ist. Dies kann mit einer langsamen Löslichkeit von Sauerstoff erklärt werden, die bereits bei Raumtemperatur stattfindet.<sup>16,147,162,181</sup> Dieser gelöste Sauerstoff kann zu einer positiv geladenen Silberoberfläche führen und als Erklärung für die hohen Umsätze der gelagerten Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren dienen.

### *Elektronischer Effekt*

Mit Hilfe der DFT-Berechnungen von Mohammad et al.<sup>21</sup> und Xu et al.<sup>145</sup> lassen sich diese Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen deuten. Wie bereits erwähnt, besitzt Subsurface-Sauerstoff einen elektronischen Einfluss auf die Oberfläche von Silber. Es wird angenommen, dass ein Elektronentransfer zwischen einem Sauerstoffatom und einem Silberatom stattfindet, durch den ein Elektronenmangel an den Silberatomen der Oberfläche entsteht. Somit erhalten die Silberatome eine

positive Partialladung ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ), wodurch die Aktivierung von Wasserstoff erleichtert stattfinden kann.<sup>21,145</sup> Die Wechselwirkung der Silberoberfläche mit Sauerstoff ruft somit eine Verschiebung des d-Band-Zentrums des Silbers<sup>182</sup> hin zum Fermi-niveau<sup>21,145</sup> hervor, wodurch eine verbesserte Wechselwirkung mit dem Edukt möglich wird.

So zeigten XPS-Untersuchungen unserer Gruppe<sup>16</sup> an  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , dass durch die Behandlung mit Sauerstoff elektropositive Zentren ( $\text{Ag}^{\delta+}$ ) gebildet wurden. Untersuchungen an  $\text{Ag}_2\text{O}$  als Katalysator für die Hydrierung von Acrolein im Verlauf dieser Arbeit<sup>7</sup> konnten außerdem zeigen, dass dieses Oxid nicht als aktive Spezies in Frage kommt, da sich dafür ein anderes katalytisches Verhalten ergab.



**Abbildung 48: Adsorption von Acrolein über die Caronylgruppe an einem elektropositiven Silberatom.**

Durch die Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff wird die Elektronendichte an Silberoberflächenatomen herabgesetzt und eine polare Oberfläche entsteht. Dadurch verringert sich die Rückbindung von Silber zum anti-bindenden  $\pi$ -Orbital des CO-Moleküls. FTIR-Messungen ergaben aus diesem Grund eine höhere CO-Schwingungsfrequenz im Vergleich zu  $\text{O}_2$ -freien Oberflächen.<sup>163</sup> Aufgrund dessen wurde CO an oxidativ vorbehandelten Silberoberflächen stärker gebunden als an reduktiv vorbehandelten Proben. Die stärkere Adsorption der Edukte könnte der Grund für den hohen Umsatz an Acrolein sowie die begünstigte Folgereaktion zu n-Propanol an oxidierten Silberoberflächen sein. Darauf weisen die katalytischen Ergebnisse der oxidativ vorbehandelten Katalysatoren hin, an denen ein hoher Umsatz an Acrolein zusammen mit einem starken Anstieg der Selektivität zum Folgeprodukt beobachtet wurde.

*Bevorzugte Adsorption von C=O an polarer Oberfläche*

Nicht nur wurden die beiden Doppelbindungen des Acroleins stärker an oxidativ vorbehandelten Oberflächen adsorbiert, sondern die polare Carbonylgruppe des Acroleins erfuhr an Silberatomen mit einer positiven Partialladung eine bevorzugte Koordination gegenüber der olefinischen Bindung.<sup>22,145,162,183</sup> Dies konnte an den Ergebnissen des oxidativ vorbehandelten Katalysators ebenfalls gezeigt werden, denn die Selektivität zu Allylalkohol überwog leicht gegenüber der zu Propionaldehyd (siehe Tabelle 12). Auch nach einer Reduktion bei 250 oder 325 °C im Anschluss an die Oxidation konnte die bevorzugte Hydrierung der Carbonylverbindung beobachtet werden. Die Verwendung einer höheren Temperatur bei der Reduktion, im Vergleich zur vorangegangenen Oxidation, führte zusätzlich zu einem Rückgang des Umsatzes und der Selektivität zu n-Propanol. Dies bedeutet, dass die Wasserstoffbehandlung der Silberkatalysatoren bei 325 °C zu keiner vollständigen Entfernung des Sauerstoffs führte und dadurch noch eine ausreichende Menge an aktiven Plätzen, die wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff gebildet wurden, für eine bevorzugte Hydrierung der Carbonylgruppe vorhanden war.

Qu et al.<sup>161</sup> beobachteten eine Abnahme der CO-Oxidation durch Subsurface-Sauerstoff, wenn die Silberkatalysatoren im Anschluss an die Oxidation bei Temperaturen oberhalb von 300 °C reduziert wurden. Sie gingen davon aus, dass ein großer Teil des Subsurface-Sauerstoffs entfernt wurde und dies die Aktivität verringerte. Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine höhere Mobilität der Sauerstoffatome bei der Hochtemperaturreduktion sein.<sup>149,154,155</sup> Sauerstoffatome, die während der Oxidation und/oder während des Herstellungsprozesses in das Volumen hinein diffundiert sind, wandern im Verlauf der Reduktion bei hoher Temperatur wieder über Subsurface-Plätze an die Oberfläche<sup>184</sup>. Dies führt zu dem Schluss, dass sowohl strukturelle als auch elektronische Einflüsse auf das katalytische Verhalten einwirken können.

Ein geringfügiger Einfluss durch Sauerstoff wird auch für die frisch hergestellten Katalysatorproben, die nur eine reduktive Vorbehandlung erfuhren, vermutet. Jedoch besitzen diese Proben eine wesentlich geringere Anzahl an Subsurface-Sauerstoffspezies als die oxidativ vorbehandelten Proben. Eine solche Oxidation der Silberoberfläche wird durch ein Sauerstoffatom enthaltendes Edukt<sup>161</sup> hervorgerufen. Während der Reaktion kann es zu einem Zerfall des Eduktes in CO und C2- und C3-Spaltprodukte kommen. Die geringe Menge an entstandenem Kohlenstoffmonoxid ist

dann in der Lage, die Oberfläche geringfügig zu oxidieren. Solche Spaltprodukte konnten während der Hydrierung von Acrolein sowie von Allylalkohol beobachtet werden, so dass eine Oxidation durch das Edukt der nicht oxidativ vorbehandelten Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren angenommen werden kann. Die Änderung des katalytischen Verhaltens zu Beginn der Reaktion weist ebenfalls daraufhin. Es wird ein Induktionseffekt angenommen, der zu dem veränderten katalytischen Verhalten ähnlich einer oxidativen Vorbehandlung führt.<sup>169</sup> Überraschenderweise konnten während der Hydrierung von Propionaldehyd keine C2- und C3-Spaltprodukte detektiert werden, so dass anzunehmen ist, dass eine solche Oxidation nur durch die Anwesenheit von Acrolein oder Allylalkohol hervorgerufen wird.

### *Strukturelle Änderung*

Neben elektronischen Einflüssen, die Sauerstoff auf die Oberfläche von Silber haben kann, ist eine strukturelle Änderung der Oberfläche durch die Behandlung mit Sauerstoff nicht auszuschließen. Untersuchungen von Meima et al.<sup>150</sup> an Silberkatalysatoren ergaben, dass es zu keinen signifikanten Änderungen der Partikelgröße durch unterschiedliche Vorbehandlungen kam. Die Unterschiede im katalytischen Verhalten der Katalysatoren in selektiven Oxidationen führten die Autoren aus diesem Grund auf strukturelle Unterschiede der Silberoberfläche zurück. Für die Unterschiede in den Selektivitäten zu Allylalkohol bei den verschiedenen vorbehandelten Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren in dieser Arbeit wurde angenommen, dass Sauerstoff, der mit der Silberoberfläche in Wechselwirkung tritt, in das fcc-Gitter des Silbers eindringt und so eine Umstrukturierung der Oberfläche verursachen kann. Dabei können Facetten mit niedrigen Indexebenen (z.B. 111, 110) und Silberatome mit freien Koordinationsstellen an der Oberfläche entstehen. Durch die Chemisorption von Sauerstoff wird die Oberflächenenergie des Silbers herabgesetzt und dadurch die Facettenbildung begünstigt.<sup>149,185,186</sup> Die Menge an Subsurface-Sauerstoff, die entstehen kann, hängt jedoch von der Silberpartikelgröße<sup>155,186</sup> und der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Die Anwesenheit von Ecken, Kanten und anderen Defektstellen an der Oberfläche des Silbers erleichtert das Eindringen von Sauerstoff, so dass dieser an Subsurface-Plätze gelangen kann. Wie bereits in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, treten solche Defektstellen an kleinen Partikeln vermehrt auf.<sup>163</sup> Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die Aufnahme von Subsurface-Sauerstoff mit abnehmender Partikelgröße geringer wurde.<sup>155</sup>

Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, dass Sauerstoff, der sich auf Subsurface-Plätzen in der Nähe von Ecken und Kanten befindet, aufgrund kürzerer Diffusionswege leichter aus dem Silbergitter von kleinen Partikeln wieder herausgelöst werden kann.<sup>161,187</sup> Nach Rehren et al.<sup>181</sup> wird außerdem angenommen, dass bei erhöhter Temperatur die Schwingungsamplitude der Ag-Atome im Silbergitter zunimmt und es zu einem „Aufweichen“ des Gitters kommt. Dadurch wird die Stabilität der Sauerstoffatome, die sich in Oktaederlücken des Silbergitters befinden, herabgesetzt.

### *Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Aktivierung*

TAP-Untersuchungen an Silberkatalysatoren<sup>4,16</sup> haben im Vergleich zu elektrolytischem Silber gezeigt, dass spezielle aktive Plätze an der Grenzfläche zwischen Metall und Träger vorliegen, die eine Aktivierung von Wasserstoff ermöglichen. Eine Vorbehandlung mit Sauerstoff führte zu einer verstärkten H<sub>2</sub>-Aktivierung,<sup>162</sup> die auch mittels kalorimetrischer Untersuchungen unserer Gruppe an oxidativ vorbehandelten Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren im Vergleich zu nicht oxidierten Proben gezeigt werden konnte.<sup>4,188</sup> Eine Behandlung von Ag/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit Sauerstoff führte in DSC-Experimenten zu einem verstärkten H<sub>2</sub>-Peak, der durch eine erhöhte Wechselwirkung des Wasserstoffs mit der Silberoberfläche hervorgerufen wurde.

Schlussfolgerung aus den oben besprochenen Beobachtungen ist, dass Subsurface-Sauerstoff eine sehr wichtige Rolle auf die Aktivität und die Selektivität in der Hydrierung von Acrolein an Silberkatalysatoren besitzt. Es wird ein Zusammenspiel aus elektronischen und strukturellen Effekten angenommen, durch die eine bevorzugte Adsorption und Aktivierung der Carbonylgruppe des Acroleins erzielt wird. Des Weiteren verstärkt Subsurface-Sauerstoff die H<sub>2</sub>-Aktivierung und verursacht dadurch eine höhere Aktivität im Vergleich zu reduktiv vorbehandelten Silberoberflächen.



## 6. Zusammenfassung

Die Hydrierung von Acrolein ist im Fall der bevorzugten Hydrierung der C=O-Doppelbindung zum Wunschprodukt Allylalkohol von industriellem Interesse. Die Reaktion stellt zudem eine klassische Parallelreaktion bei Verwendung von Silberkatalysatoren dar. Sie diene in dieser Arbeit als Modellreaktion zur Untersuchung des Einflusses acider Trägermaterialien sowie einer oxidativen Vorbehandlung auf die Aktivität und die Selektivität.

Der Einfluss acider Eigenschaften des Trägermaterials wurde an 20 Ma-% Silber enthaltenden 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren untersucht, indem eine Reihe von Katalysatoren mit einem variierenden SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis hergestellt wurde. Dabei ergaben Untersuchungen der BET-Oberfläche, dass diese mit steigendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil im Trägermaterial der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zunahm.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss Sauerstoff auf das katalytische Verhalten von Silberkatalysatoren besitzt, wurde ein 5 Ma-% Silber auf SiO<sub>2</sub> enthaltender, mittels incipient wetness präparierter Katalysator (5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW) gewählt, der auf unterschiedliche Weise vorbehandelt und dann in der Reaktion eingesetzt wurde.

Strukturelle Veränderungen von Silberpartikeln in der Hydrierung von Acrolein können durch den Druck, die Katalysator-Vorbehandlung und die Reaktionsbedingungen hervorgerufen werden, da es sich um ein dynamisches System handelt.

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen ergaben, dass die Katalysatoren mit gemischtem Trägermaterial nach der Reduktion eine Abnahme der Silberpartikelgröße mit steigendem Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Träger zeigten. Aus den vorliegenden TEM-Aufnahmen der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nach der Reaktion in Acrolein und Wasserstoff geht hervor, dass keine dominierende Partikelgröße vorlag und keine Unterschiede in der Oberflächenstruktur des Silbers erkennbar waren. Daraus kann geschlossen werden, dass die Silberpartikeloberfläche nicht durch das acide Trägermaterial beeinflusst wurde. Infolgedessen kann ein struktureller Effekt, verursacht durch die aciden Eigenschaften des Trägermaterials auf die Silberpartikel, vernachlässigt werden.

Ein struktureller Einfluss, verursacht durch Sauerstoff, auf die untersuchten 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren kann nicht ausgeschlossen werden. Es wurden nach der Reaktion, d.h. in Acrolein und Wasserstoff, für alle unterschiedlich vorbehandelten 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren ähnliche Ag-Partikelgrößen erhalten, so dass eine Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von der Ag-Partikelgröße ausgeschlossen werden kann. Jedoch zeigten die TEM-Untersuchungen dieser Arbeit, dass die Ag-Partikel nach einer Oxidation des Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysators (reduziert:  $7,5 \pm 6,2$  nm; oxidiert:  $4,7 \pm 1,4$  nm) um fast die Hälfte geringer waren als die des reduzierten Katalysators.

Sauerstoff, der mit der Silberoberfläche in Wechselwirkung tritt, ist in der Lage, in das fcc-Gitter des Silbers einzudringen und verursacht so eine Umstrukturierung der Oberfläche. Durch diesen Subsurface-Sauerstoff können Facetten mit niedrigen Indexebenen (z.B. 111, 110) und Silberatome mit freien Koordinationsstellen an der Oberfläche entstehen. Von diesen elektropositiven Silberatomen wird angenommen, dass sie die Carbonylgruppe bevorzugt koordinieren und aktivieren können. Somit würde eine solche strukturelle Änderung der Silberoberfläche durch die oxidative Vorbehandlung eine Erklärung für die hohen Umsätze an Acrolein ( $\approx 90\%$ ) und die leicht bevorzugte Bildung an Allylalkohol (39 %) gegenüber Propionaldehyd (36 %) bieten. Im Fall des 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325-Katalysators konnte bei einem Umsatz von 51 % sogar die Selektivität zu Allylalkohol auf 51 % ( $S_{PA} = 46\%$ ) erhöht werden.

Elektronische Effekte scheinen bei beiden untersuchten Katalysatorsystemen eine sehr wichtige Rolle zu spielen. Bekannt ist, dass lewissaure und/oder brønstedsaure Zentren in der Lage sind, die elektronische Struktur der Metallpartikel<sup>125,126,127,128</sup> und damit die katalytischen Eigenschaften des Katalysators zu verändern. Eine solche Veränderung wurde im Fall der Silberkatalysatoren auf gemischten Trägermaterialien nur durch lewis-acide Zentren hervorgerufen, da Pyridin-IR-Untersuchungen ergaben, dass an diesen Katalysatoren keine Brønsted-aciden Plätze vorlagen.

Betrachtet man den Katalysator auf reinem SiO<sub>2</sub> aufgrund der wesentlich kleineren Ag-Partikelgröße ( $\approx 2$  nm) im Vergleich zu den anderen 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren dieser Reihe ( $\approx 5$  nm) als Ausnahme, dann konnte ein Anstieg des Umsatzes an Acrolein, der TOF und der Ausbeute an Allylalkohol mit dem Anteil an

$\text{Al}_2\text{O}_3$  im Träger beobachtet werden. Im Fall des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierenden Ag-Katalysators ( $U_{\text{AC}} = 90 \%$ ;  $S_{\text{AyOH}} = 42 \%$ ) ergab sich dann ein ähnliches katalytisches Verhalten wie es zuvor für den Ag/ $\text{SiO}_2$ -Katalysator ( $U_{\text{AC}} = 89 \%$ ;  $S_{\text{AyOH}} = 43 \%$ ) erhalten wurde. Der Verlauf der Selektivität zu Allylalkohol für die Katalysatoren auf gemischten Trägern konnte allerdings nicht mit dem Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Zusammenhang gebracht werden, da bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 40 % ein Minimum der Selektivität zu Allylalkohol erreicht wird.

Das galt auch für die Gesamtacidität sowie die Anzahl an starken Lewis-aciden Plätzen ( $\text{Al}^{3+}$ ). Die höchsten Gesamtaciditäten und hohe Konzentration an starken Lewis-aciden Plätzen wurden für die Katalysatoren mit einem mittleren Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40-60 %) beobachtet. An diesen Katalysatoren wurden sowohl die geringsten TOF's als auch die niedrigsten Selektivitäten zu Allylalkohol dieser Reihe erzielt.

Die hohe Lewis-Acidität (durch die Anwesenheit von  $\text{Al}^{3+}$ , die mittels Pyridin-IR nachgewiesen wurde) führt zu einer elektronischen Beeinflussung des Silbers an der Metall-Träger-Grenzfläche. Anhand der katalytischen Ergebnisse wird deutlich, dass dies eine bevorzugte Koordination der C=C-Doppelbindung des Acroleins voraussetzt. Dies führt dann zu einer bevorzugten Hydrierung der C=C-Doppelbindung, was auch an der hohen Selektivität zum Folgeprodukt n-Propanol und der geringen Selektivität zu Allylalkohol beobachtet werden konnte. Weiterhin wird angenommen, dass die Metall-H-Bindung mit steigender Acidität des Trägers stärker wird und dies den geringen Umsatz an Acrolein hervorruft. Der Anstieg der Bildung an Folge- und Nebenprodukten führt dann außerdem zu einer Blockierung von aktiven Plätzen der Oberfläche durch kohlenstoffhaltige Verunreinigungen. Diese Deaktivierung konnte ebenfalls an den geringeren Umsätzen an Acrolein beobachtet werden.

Mittels XPS- und XRD-Experimenten wurde bereits der elektronische Zustand der Silberpartikel von Ag/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren nach verschiedenen Vorbehandlungen untersucht. Anhand der XRD-Ergebnisse<sup>7,16</sup> ergab sich, dass die Volumenstruktur dieses Systems nach einer Sauerstoffbehandlung unter 800 mbar Sauerstoff bei 250 °C unverändert bleibt. Eine Betrachtung des modifizierten Auger-Parameters ( $\alpha'$ ) ergab, dass die oxidativ vorbehandelten Silberpartikel eine gering oxidierte Oberfläche besitzen. Es wird somit angenommen, dass diese Veränderung der

Silberoberfläche für die Unterschiede in der Aktivität und der Produktverteilung verantwortlich gemacht werden kann.

Von Subsurface-Sauerstoff ist bekannt, dass dieser in Oktaederlücken des fcc-Gitters des Silbers direkt unter der Oberfläche sitzt. Berechnungen ergaben, dass Sauerstoff perfekt in die Oktaederlücke des Silber-fcc-Gitters hinein passt. Außerdem ist anzunehmen, dass dieser unter den reduzierenden Bedingungen der Hydrierung bestehen bleibt. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zu Silber kommt es zu einem Elektronentransfer, der eine positive Partialladung an den Silberatomen in der Nähe des Subsurface-Sauerstoffs hervorruft. An diesen  $\text{Ag}^{\delta+}$ -Atomen findet dann, ähnlich wie bei Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, eine bevorzugte Adsorption und Hydrierung der Carbonylgruppe statt. Dies wurde anhand der katalytischen Ergebnisse deutlich, da im Fall oxidativ vorbehandelter Katalysatoren die Selektivität zu Allylalkohol gegenüber der zu Propionaldehyd überwog.

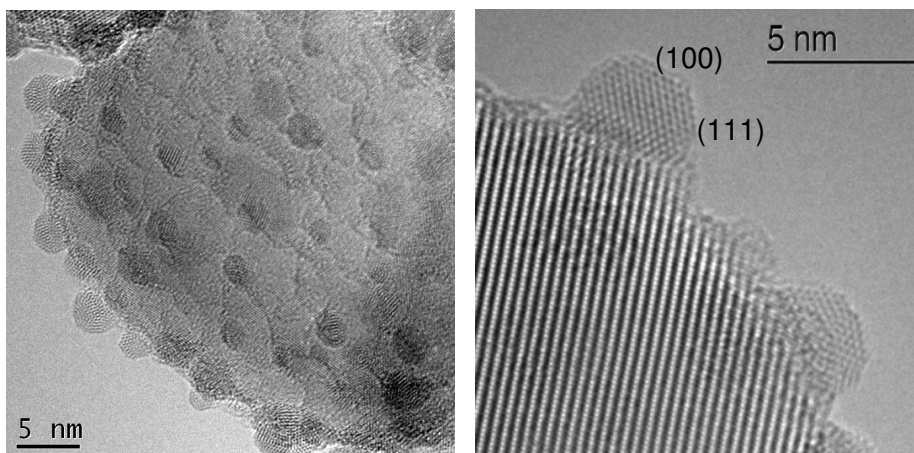
Ein Elektronenmangel an der Silberoberfläche führt zu einer erleichterten H<sub>2</sub>-Aktivierung. Dies spielt im Fall von Hydrierungen eine wichtige Rolle und ist eine Erklärung für die hohen Umsätze an Acrolein.

## 7. Anhang

### 7.1 Einfluss der Langzeitlagerung und Vorbehandlung mit Sauerstoff

Nach einer Langzeitlagerung (10 Jahre) wurden die Ag/TiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren, die bei niedriger (200 °C) und bei hoher (500 °C) Temperatur reduziert wurden, erneut bei den jeweiligen Temperaturen in Wasserstoff vorbehandelt. Die Silberpartikelgröße des gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R200-Katalysators wurde mittels TEM-Untersuchungen erhalten und die des gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500-Katalysators mittels HR-TEM. Anhand der Ergebnisse wurde deutlich, dass relativ große Silberpartikel ( $15 \pm 7,7$  nm) im Fall der Niedrigtemperaturreduktion vorlagen. Nach einer Reduktion bei hoher Temperatur wurde ein sechsfach geringerer Silberpartikeldurchmesser (2,5 nm) erhalten.

Die beiden Aufnahmen in Abbildung 49 zeigen die Verteilung der Silberpartikel auf dem TiO<sub>2</sub>-Träger und die Struktur der Silberpartikel des gelagerten Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500-Katalysators.



**Abbildung 49: Zwei HR-TEM Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen des gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500-Katalysators.**

Es liegt eine regelmäßige Verteilung vor. In der rechten Aufnahme ist die Struktur einiger Ag-Partikel zu erkennen. Dabei wird deutlich, dass die Ag-Partikeloberfläche hauptsächlich aus Zwillings Ebenen besteht, die Ag(100)- und Ag(111)-Ebenen enthalten.

Beide Katalysatoren wurden in der Hydrierung von Acrolein eingesetzt. Des Weiteren wurden Proben beider Katalysatoren mit Sauerstoff bei 170 °C und anschließend bei

entsprechender Temperatur mit Wasserstoff vorbehandelt und ebenfalls in der Hydrierung von Acrolein eingesetzt.

**Tabelle 19: Ergebnisse der gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei  $W/F_{AC,0} = 15,3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}$ , 20 bar und 250 °C (Anhang: Tabelle 79-Tabelle 83, S. 150-152).**

| Katalysator: 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW     | R200 | R200 O170 | R500 | R500 O170 |
|---|------|-----------|------|-----------|
|   |      | R200      |      | R500      |
| Umsatz an Acrolein [%]                    | 4,5  | 8,9       | 4,3  | 9,6       |
| Selektivität zu C2-,C3-Spaltprodukten [%] | 6,0  | 2,4       | 7,6  | 8,4       |
| Selektivität zu Propionaldehyd [%]        | 67,5 | 68,8      | 66,9 | 54,4      |
| Selektivität zu n-Propanol [%]            | 5,3  | 2,1       | 10,7 | 12,5      |
| Selektivität zu Allylalkohol [%]          | 21,2 | 26,7      | 14,8 | 24,7      |

Die oxidative Vorbehandlung der gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren ergab im Vergleich zu den Ergebnissen der nicht oxidativ vorbehandelten Katalysatoren eine Verdopplung des Umsatzes bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C. Im Fall des R200-Katalysators konnten durch die oxidative Vorbehandlung die Folge- und die Nebenreaktion um die Hälfte verringert werden. Die Oxidation des R500-Katalysators führte dagegen zu einer Zunahme der Selektivität zu Allylalkohol um 10 % auf Kosten der Selektivität zu Propionaldehyd. Außerdem wurden die Selektivitäten zu n-Propanol und den Spaltprodukten leicht erhöht.

Für den 7Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500-Katalysator aus der Literatur<sup>18</sup> ergaben HR-TEM-Untersuchungen, dass die Silberpartikel bereits durch eine Lagerung von einigen Monaten und eine anschließende Reduktion zu größeren Partikeln angewachsen waren. Außerdem ergab sich, dass durch die Lagerung die TiO<sub>x</sub>-Schicht entfernt wurde und nun exponierte Silberpartikel vorlagen.

Da die TEM-Untersuchungen am gelagerten 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R200-Katalysator eine Silberpartikelgröße von etwa  $(15,0 \pm 7,7) \text{ nm}$  ergaben, ist anzunehmen, dass die Silberpartikel dieses Katalysators eine hohe Anzahl an Ag(111)- und Ag(100)-Ebenen an der Oberfläche aufwiesen. Von diesen Silberoberflächen auf SiO<sub>2</sub> ist bekannt, dass eine Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden nur zu geringen Umsätzen und einer niedrigen Ausbeute an ungesättigten Alkohol führt, da die H<sub>2</sub>-Aktivierung an diesen Oberflächen gering ist.<sup>189</sup> Somit kann ein Anwachsen der Ag-Partikel und die hohe Anzahl an flachen Kristallebenen für die geringe katalytische Aktivität verantwortlich gemacht werden.

Nach einer Reduktion bei hoher Temperatur wurde ein sechsfach geringerer Silberpartikeldurchmesser (2,5 nm) erhalten. Es wurden keine  $\text{TiO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche der Silberpartikel beobachtet, wie es bei frisch hergestellten  $\text{Ag/TiO}_2$ -Katalysatoren der Fall war.<sup>17,18</sup> Dies zeigt, dass der SMSI-Effekt, der bei frisch hergestellten Proben beobachtet wurde, reversibel ist und nach einer Lagerung an Luft nicht mehr vorliegt.

ESR-Untersuchungen unsere Gruppe<sup>18</sup> an  $\text{Ag/TiO}_2$ -Katalysatoren ergaben, dass, im Gegensatz zu  $\text{Pt/TiO}_2$ -Katalysatoren, aktive  $\text{TiO}_x/\text{Ti}^{3+}$ -Zentren in der Nähe der Metall-Träger-Grenzfläche im Fall von Silber nicht für die Aktivierung der Carbonylverbindung verantwortlich sein können. Dagegen wird vermutet, dass strukturelle Eigenschaften wie Facettierung, multiple Zwillings Ebenen oder auch selektive Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{TiO}_x$  das unterschiedliche katalytische Verhalten bestimmten.

Die Aktivierung von  $\text{H}_2$  ist von großer Bedeutung für die Hydrierung von Acrolein und könnte als Erklärung für die geringe Aktivität der gelagerten Katalysatoren, die eine große Menge an exponierten  $\text{Ag}(111)$ -Ebenen an der Oberfläche besaßen, dienen. Dies macht deutlich, dass der SMSI-Effekt, der durch  $\text{TiO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche der Silberpartikel hervorgerufen wurde, durch die Abwesenheit dieser Spezies nicht auftrat und aus diesem Grund in den vorliegenden Untersuchungen nur geringe Umsätze an Acrolein erhalten wurden.

Es wird angenommen, dass durch eine oxidative Vorbehandlung eine partiell positiv geladene Silberoberfläche entstand, an der die Dissoziation von Wasserstoff erleichtert stattfinden kann. Da HR-TEM-Aufnahmen zeigten, dass die Silberoberfläche aus  $\text{Ag}(100)$ - und  $\text{Ag}(111)$ -Ebenen bestand, wurde nur eine geringe  $\text{H}_2$ -Aktivierung erhalten. Dies wurde auch an den Umsätzen an Acrolein deutlich, die durch die oxidative Vorbehandlung verdoppelt werden konnten, aber immer noch niedrige Werte erzielten. Außerdem wurde eine Deaktivierung an diesen oxidativ vorbehandelten Oberflächen beobachtet, was ein Hinweis auf eine Blockierung von aktiven Zentren durch Spaltprodukte sein kann.

## 7.2 Berechnung der Umsatzhäufigkeiten (Turnover Frequency, TOF)

Die TOF's der Silberkatalysatoren wurden nach dem Zwiebelschalen-Modell von Montejano-Carrizales berechnet.<sup>170</sup> Die Anzahl der Schalen  $n$  eines Ag-Partikels wurden nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$n = \frac{d}{2 \cdot a_{NN}} \quad (1)$$

$d$ : mittlerer Partikeldurchmesser;  $a_{NN}$ : Anzahl nächster Nachbarn

Die Anzahl an nächsten Nachbarn zu jedem Atom des Ag-Partikels wurde mit Gleichung (2) bestimmt.

$$a_{NN} = \frac{k(\text{fcc} - \text{Gitter})}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

Die Konstante  $k$  in Gleichung (2) ist die Gitterkonstante von Silber und bezieht sich auf ein flächenzentriertes Gitter, sie beträgt 0,408 nm.

Des Weiteren lässt sich die Dispersität  $D$  der aktiven Zentren auf der Ag-Oberfläche folgendermaßen berechnen:

$$D = \frac{30n^2 + 6}{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3} \quad (3)$$

Die Dispersität ist definiert als das Verhältnis der Anzahl an Oberflächenplätzen zur Gesamtanzahl an Plätzen im gesamten Cluster. Gleichung (3) bezieht sich speziell auf die Geometrie einer flächenzentrierten kubischen Struktur, wie sie z.B. Ag besitzt.

Mit den Ergebnissen aus den Gleichungen (1)-(3) lässt sich dann die TOF für die Ag-Katalysatoren bestimmen.

$$\text{TOF} = \frac{n_{E,u} / t \cdot m_{\text{Kat}} M}{wD} \quad (4)$$

$n_{E,u}$ : Stoffmenge an umgesetztem Edukt [mol];  $m_{\text{Kat}}$ : Einwaage an Katalysator [g];

$M$ : Molmasse von Ag [g mol<sup>-1</sup>];  $w$ : Massenprozent an Metall [%]



### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

|   |   |
|---|---|
| AC  | Acrolein  |
| a.U.  | arbitrary Unit, arbiträre Einheit   |
| AXAFS   | Atomic X-ray Absorption Fine Structure, atomare Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse               |
| AyOH  | Allylalkohol  |
| BET   | Brunauer, Emmett u. Teller, Methode zur Bestimmung der Oberfläche                                   |
| BOC-MP  | Bond-Order Conservation-Morse Potential   |
| CLA   | Conjugated Linolic Acid, konjugierte Linolsäure   |
| $d_{Ag}$  | Silberpartikeldurchmesser   |
| DFT   | Dichtefunktionaltheorie   |
| DRIFTS  | Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopy  |
| EDX   | energiedispersive Röntgenanalyse  |
| ESR   | Elektronenspinresonanz  |
| EXAFS   | Extended X-ray-Absorption Fine Structure Analysis, erweiterte Röntgenadsorptionsfeinstrukturanalyse |
| fcc   | face-centred cubic, kubisch flächenzentriert  |
| FID   | Flammenionisationsdetektor  |
| FTIR  | Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie   |
| GC  | Gaschromatograph  |
| $\Delta G^{\ddagger, \text{hin}}, \Delta G^{\ddagger, \text{rück}}$ | Freie Aktivierungsenthalpie der Hin- und Rückreaktion   |
| $h$   | Planksches Wirkungsquantum: $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                      |
| $\Delta H^{\ddagger}$   | Enthalpie des Übergangszustandes  |
| hb-Py   | Pyridin adsorbiert über Wasserstoffbrücken  |
| HR-TEM  | hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie   |
| HSAB  | Hard and Soft Acids and Bases   |
| HTR   | High Temperature Reduction, Hochtemperaturreduktion   |
| ICP-OES   | Inductively Coupled Plasma -Optical Emission Spectroscopy   |
| i-PrOH  | Iso-Propanol  |
| IR  | Infrarotspektroskopie   |
| IRAS  | Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie   |
| IW  | incipient wetness, "beginnende Feuchte"   |

|                      |  |
|----------------------|--|
| k                    | Geschwindigkeitskonstante  |
| LEED                 | Low-energy electron diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen                |
| LFC                  | Liquid Flow Controller, Flüssigkeitsregler   |
| L-Py                 | Pyridin adsorbiert an Lewis-aciden Plätzen   |
| LTR                  | Low Temperature Reduction, Niedrigtemperaturreduktion                                  |
| MFC                  | Mass Flow Controller, Massenflussregler  |
| MS                   | Massenspektrometer   |
| NEXAFS               | Near Edge X-ray Absorption Fine Structure; Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie |
| NH <sub>3</sub> -TPD | Temperaturprogrammierte Desorption von adsorbierten Ammoniak                           |
| n-PrOH               | n-Propanol   |
| P                    | Precipitation, Fällung   |
| PA                   | Propionaldehyd   |
| p(H <sub>2</sub> )   | Partialdruck an Wasserstoff  |
| ph-Py                | physisorbiertes Pyridin  |
| PO                   | Propylenoxid   |
| PyH <sup>+</sup>     | protoniertes Pyridin   |
| Pyridin-IR           | Infrarotspektroskopie von adsorbierten Pyridin   |
| R                    | Gaskonstante: 8,314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>                                |
| r                    | Reaktionsgeschwindigkeit   |
| S                    | Selektivität   |
| $\Delta S^\ddagger$  | Aktivierungsentropie   |
| SC2C3                | C <sub>2</sub> - und C <sub>3</sub> -Spaltprodukte                                     |
| SMSI                 | Strong-Metal-Support-Interaction, starke Metall-Träger-Wechselwirkung                  |
| T                    | Temperatur   |
| TAP                  | Transiente Analyse von Produkten   |
| TDS                  | Thermische Desorptionsspektroskopie  |
| TEM                  | Transmissionselektronenmikroskopie   |
| TOF                  | Turnover Frequency, Wechselzahl: Anzahl an Formalumsätzen                              |
| TPD                  | Temperaturprogrammierte Desorption   |
| TPO                  | Temperaturprogrammierte Oxidation  |
| TPR                  | Temperaturprogrammierte Reduktion  |

|                  |   |
|------------------|---|
| TPRS             | Temperaturprogrammierte Reaktionsspektroskopie  |
| $T_{\text{smp}}$ | Schmelztemperatur   |
| $T_t$            | Tammann-Temperatur  |
| U                | Umsatz  |
| W/F              | Weight per feed, reziproke Verweilzeit [ $\text{g}_{\text{Katalysator}} \text{ h mol}^{-1}$ ] |
| WLD              | Wärmeleitfähigkeitsdetektor   |
| X                | Umsatz  |
| XANES            | X-ray Absorption Near-Edge Structure, Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie              |
| XAS              | X-ray absorption spectroscopy, Röntgenabsorptionsspektroskopie                                |
| XPS              | X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie                         |
| XRD              | X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie   |

## **EINHEITEN**

|                  |   |
|------------------|---|
| °C               | Grad Celsius  |
| cm               | Zentimeter  |
| g                | Gramm   |
| h                | Stunde  |
| Ma-%             | Massenprozent   |
| mg               | Milligramm  |
| min              | Minute  |
| $m_{\text{Kat}}$ | Gewicht des Katalysators                                      |
| ml               | Milliliter  |
| mmol             | Millimol  |
| MPa              | Megapascal  |
| n                | Stoffmenge in mol   |
| nm               | Nanometer   |
| Pa               | Pascal  |
| t                | Zeit  |
| wt-%             | Weight percent, Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht |

### 7.4 *Datensätze der 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren*

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der verschiedenen 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Katalysatoren aufgeführt.

Hydrierung von Acrolein gleiches W/F<sub>AC,0</sub>:

| Katalysator   | Versuchsnummer      | Einwaage | Seite   |
|---|---------------------|----------|---------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P R325  | V1088, V1089, V1090 | 230,5 mg | 109-110 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P R325 | V1076, V1077, V1078 | 230,8 mg | 110-111 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P R325  | V1079, V1080, V1081 | 230,8 mg | 112-113 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P R325  | V1083, V1084        | 230,7 mg | 114     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P R325  | V1091, V1092        | 230,5 mg | 115     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P R325  | V1093, V1094        | 230,7 mg | 116-117 |

Hydrierung von Acrolein gleicher Umsatz:

| Katalysator   | Versuchsnummer | Einwaage | Seite   |
|---|----------------|----------|---------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P R325 | V1146          | 30,2 mg  | 118     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P R325  | V1137, V1138   | 115,3 mg | 118-119 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P R325  | V1145          | 50,0 mg  | 120     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P R325  | V1142          | 30,1 mg  | 120     |

Hydrierung von Allylalkohol:

| Katalysator   | Versuchsnummer      | Einwaage | Seite   |
|---|---------------------|----------|---------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P R325 | V1316, V1317        | 230,6 mg | 121-122 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P R325  | V1310, V1311, V1312 | 230,6 mg | 122-124 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P R325  | V1308, V1309        | 230,5 mg | 124-125 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P R325  | V1318, V1319        | 230,6 mg | 126-127 |

Hydrierung von Propionaldehyd:

| Katalysator   | Versuchsnummer | Einwaage | Seite   |
|---|----------------|----------|---------|
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P R325 | V1338          | 230,6 mg | 128     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P R325  | V1335          | 230,6 mg | 129     |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P R325  | V1331, V1332   | 230,5 mg | 129-130 |
| 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P R325  | V1341, V1342   | 230,6 mg | 131-132 |

**HYDRIERUNG VON ACROLEIN GLEICHES W/F<sub>AC,0</sub>****Tabelle 20: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-12-2006 - 13:53:01  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1088   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup>           |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250  | 0,95    | 1,2                                   | 6757   | 0       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248  | 0,98    | 1,4                                   | 6751   | 1       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 246  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 16      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250  | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 31      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 251  | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 46      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 1       | 248  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 61      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 248  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 76      | 89,3                | 13,6  | 29,0                | 40,8                   | 16,6                  |
| 8                     | 0       | 250  | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 91      | 80,1                | 8,2   | 40,2                | 28,0                   | 23,6                  |
| 9                     | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 106     | 78,2                | 6,4   | 43,1                | 24,4                   | 26,2                  |
| 10                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 121     | 73,9                | 5,1   | 45,8                | 20,8                   | 28,3                  |
| 11                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 136     | 72,6                | 4,4   | 47,2                | 18,9                   | 29,4                  |
| 12                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 151     | 68,5                | 3,7   | 49,0                | 17,2                   | 30,1                  |
| 13                    | 0       | 249  | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 166     | 64,9                | 3,4   | 49,7                | 15,7                   | 31,2                  |
| 14                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 181     | 65,2                | 3,4   | 50,2                | 15,7                   | 30,8                  |
| 15                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 196     | 63,5                | 3,2   | 50,1                | 15,4                   | 31,3                  |
| 16                    | 0       | 248  | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 211     | 58,8                | 2,9   | 50,9                | 14,2                   | 32,0                  |

**Tabelle 21: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-13-2006 - 06:54:45   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1089  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1088 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 247   | 0,97    | 1,3                                   | 6740   | 17      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6767   | 32      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 247   | 0,97    | 1,0                                   | 6722   | 47      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6614   | 62      | 57,0                | 3,0   | 51,6                | 14,2                   | 31,2                  |
| 5                     | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6540   | 77      | 58,2                | 3,2   | 50,8                | 14,8                   | 31,3                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,96    | 1,0                                   | 6553   | 92      | 52,6                | 2,8   | 51,8                | 13,6                   | 31,9                  |
| 7                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6501   | 107     | 53,3                | 2,8   | 51,9                | 14,0                   | 31,2                  |
| 8                     | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6499   | 122     | 53,8                | 3,0   | 51,7                | 14,3                   | 31,0                  |
| 9                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6440   | 137     | 50,0                | 2,9   | 51,8                | 13,9                   | 31,4                  |
| 10                    | 0       | 250   | 0,96    | 1,0                                   | 6443   | 152     | 46,8                | 2,8   | 52,2                | 13,5                   | 31,6                  |
| 11                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6490   | 167     | 49,6                | 2,9   | 52,0                | 14,0                   | 31,1                  |
| 12                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6551   | 182     | 46,3                | 2,7   | 51,9                | 13,8                   | 31,6                  |
| 13                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6551   | 197     | 46,0                | 2,9   | 51,9                | 13,8                   | 31,3                  |
| 14                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6514   | 212     | 47,2                | 3,0   | 51,6                | 14,4                   | 31,0                  |
| 15                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6505   | 227     | 43,9                | 2,8   | 52,3                | 13,8                   | 31,1                  |
| 16                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6535   | 242     | 41,5                | 2,7   | 52,2                | 13,6                   | 31,5                  |

**Tabelle 22: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-13-2006 - 11:24:59   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1090  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1088 und V1089 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 1,04    | 1,0                                   | 6757   | 2       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6737   | 17      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 32      | 41,6                | 2,9   | 52,1                | 14,0                   | 31,0                  |
| 4                     | 0       | 248   | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 47      | 39,8                | 3,0   | 52,2                | 13,8                   | 31,0                  |
| 5                     | 0       | 251   | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 62      | 38,9                | 2,9   | 52,0                | 13,9                   | 31,2                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 77      | 40,5                | 3,1   | 52,0                | 14,3                   | 30,6                  |
| 7                     | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 92      | 42,7                | 3,2   | 51,4                | 14,9                   | 30,4                  |
| 8                     | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 107     | 38,6                | 3,0   | 52,1                | 14,1                   | 30,8                  |
| 9                     | 0       | 250   | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 122     | 36,6                | 3,0   | 52,1                | 14,0                   | 30,8                  |
| 10                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 137     | 36,3                | 3,1   | 52,2                | 14,1                   | 30,7                  |
| 11                    | 0       | 250   | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 152     | 34,8                | 3,1   | 52,2                | 14,1                   | 30,7                  |
| 12                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 167     | 37,6                | 3,3   | 51,7                | 14,6                   | 30,4                  |
| 13                    | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 182     | 39,1                | 3,3   | 51,6                | 15,0                   | 30,1                  |
| 14                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 197     | 38,4                | 3,3   | 51,6                | 14,9                   | 30,2                  |
| 15                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 212     | 38,2                | 3,3   | 51,6                | 15,0                   | 30,0                  |
| 16                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 227     | 35,5                | 3,2   | 51,8                | 14,6                   | 30,3                  |
| 17                    | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6764   | 242     | 37,3                | 3,4   | 51,3                | 15,3                   | 30,0                  |

**Tabelle 23: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-28-2006 - 08:02:41   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1076  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C 500                                   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250   | 1,00    | 1,2                                   | 6764   | 323     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 338     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 353     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 368     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 383     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 1       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 398     | 0,1                 | 100,0                                       | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6872   | 413     | 0,2                 | 100,0                                       | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 8                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 428     | 93,4                | 26,4  | 0,0                 | 51,2                   | 22,4                  |
| 9                     | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 443     | 88,8                | 30,1  | 0,0                 | 45,4                   | 24,5                  |
| 10                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 458     | 87,3                | 31,2  | 0,0                 | 43,6                   | 25,2                  |
| 11                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 473     | 88,4                | 30,7  | 0,0                 | 44,3                   | 24,9                  |
| 12                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 488     | 86,1                | 32,0  | 0,0                 | 42,3                   | 25,7                  |
| 13                    | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 503     | 86,0                | 32,2  | 0,0                 | 41,8                   | 26,0                  |

**Tabelle 24: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-29-2006 - 07:45:06   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1077  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C 500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1076 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6776   | 20      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6598   | 35      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6546   | 50      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 65      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 80      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 95      | 94,3                | 1,3   | 30,0                | 43,3                   | 25,4                  |
| 7                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 110     | 93,1                | 1,2   | 31,6                | 41,0                   | 26,2                  |
| 8                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 125     | 91,7                | 1,1   | 32,9                | 38,9                   | 27,0                  |
| 9                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 140     | 91,5                | 1,1   | 33,2                | 38,5                   | 27,1                  |
| 10                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 155     | 91,7                | 1,1   | 33,1                | 38,7                   | 27,0                  |
| 11                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 170     | 91,8                | 1,1   | 33,2                | 38,6                   | 27,1                  |
| 12                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 185     | 89,8                | 1,1   | 34,8                | 36,2                   | 28,0                  |
| 13                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 200     | 91,0                | 1,1   | 33,9                | 37,5                   | 27,5                  |
| 14                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 215     | 89,6                | 1,0   | 35,2                | 35,5                   | 28,2                  |
| 15                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 230     | 90,0                | 1,1   | 35,0                | 35,9                   | 28,1                  |
| 16                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 245     | 89,2                | 1,0   | 35,7                | 34,8                   | 28,5                  |

**Tabelle 25: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-02-2006 - 08:22:35   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1078  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C 500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1076 und V1077 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 25      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 40      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 55      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6764   | 70      | 90,0                | 1,1   | 34,7                | 35,7                   | 28,4                  |
| 5                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 85      | 88,5                | 1,0   | 36,1                | 33,9                   | 29,0                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 100     | 88,9                | 1,0   | 36,0                | 34,3                   | 28,6                  |
| 7                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 115     | 89,0                | 1,0   | 36,2                | 34,0                   | 28,7                  |
| 8                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 130     | 87,7                | 1,0   | 37,0                | 32,8                   | 29,2                  |
| 9                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 145     | 87,5                | 1,0   | 37,2                | 32,6                   | 29,2                  |
| 10                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 160     | 87,6                | 1,0   | 37,1                | 32,6                   | 29,2                  |
| 11                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 175     | 87,5                | 1,0   | 37,1                | 32,6                   | 29,2                  |
| 12                    | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 190     | 87,1                | 1,0   | 37,4                | 32,2                   | 29,4                  |
| 13                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 205     | 86,8                | 1,0   | 37,6                | 31,8                   | 29,5                  |
| 14                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 220     | 86,8                | 1,0   | 37,8                | 31,6                   | 29,6                  |
| 15                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 235     | 86,8                | 1,0   | 37,9                | 31,6                   | 29,5                  |
| 16                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 250     | 87,0                | 1,0   | 38,0                | 31,4                   | 29,6                  |
| 17                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 265     | 86,5                | 1,0   | 38,3                | 31,1                   | 29,7                  |
| 18                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 280     | 87,5                | 1,0   | 37,7                | 31,9                   | 29,4                  |
| 19                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 295     | 86,7                | 0,9   | 38,3                | 30,9                   | 29,8                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 20 | 0       | 249                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 310     | 86,1                | 0,9   | 38,7                | 30,4                   | 30,0                  |

**Tabelle 26: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-04-2006 - 08:56:29   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1079  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P T110 C500 R325                                |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 214     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 229     | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 244     | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 259     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 274     | 42,2                | 4,0   | 64,5                | 9,2                    | 22,3                  |
| 6                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 289     | 36,9                | 2,5   | 63,3                | 6,8                    | 27,4                  |
| 7                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 304     | 33,6                | 2,2   | 62,2                | 6,0                    | 29,6                  |
| 8                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 319     | 32,2                | 2,1   | 61,7                | 5,7                    | 30,5                  |
| 9                     | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 334     | 29,6                | 2,0   | 60,8                | 5,5                    | 31,8                  |
| 10                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 349     | 30,0                | 2,0   | 60,9                | 5,4                    | 31,7                  |
| 11                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 364     | 28,8                | 2,0   | 60,1                | 5,4                    | 32,5                  |
| 12                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 379     | 27,8                | 2,0   | 59,8                | 5,4                    | 32,8                  |
| 13                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 394     | 26,4                | 2,0   | 59,7                | 5,3                    | 32,9                  |
| 14                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6798   | 409     | 27,2                | 2,1   | 59,3                | 5,5                    | 33,1                  |
| 15                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 424     | 27,4                | 2,1   | 59,3                | 5,5                    | 33,1                  |
| 16                    | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 439     | 26,1                | 2,2   | 59,0                | 5,5                    | 33,3                  |
| 17                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 454     | 25,3                | 2,1   | 58,8                | 5,5                    | 33,6                  |

**Tabelle 27: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-05-2006 - 08:10:23   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1080  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1079 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 2       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6717   | 17      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 32      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 47      | 27,1                | 2,4   | 58,6                | 5,7                    | 33,2                  |
| 5                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 62      | 23,7                | 2,3   | 58,7                | 5,4                    | 33,7                  |
| 6                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 77      | 25,1                | 2,3   | 58,5                | 5,6                    | 33,6                  |
| 7                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 92      | 24,6                | 2,4   | 58,5                | 5,7                    | 33,5                  |
| 8                     | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6737   | 107     | 23,4                | 2,3   | 58,5                | 5,5                    | 33,6                  |
| 9                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 122     | 21,9                | 2,3   | 58,3                | 5,5                    | 34,0                  |
| 10                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 137     | 23,7                | 2,5   | 58,2                | 5,7                    | 33,6                  |
| 11                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 152     | 21,9                | 2,4   | 58,3                | 5,5                    | 33,8                  |
| 12                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 167     | 21,1                | 2,4   | 57,9                | 5,6                    | 34,0                  |
| 13                    | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 182     | 22,5                | 2,4   | 58,1                | 5,6                    | 33,8                  |
| 14                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 197     | 19,7                | 2,3   | 58,4                | 5,4                    | 33,9                  |



| GC | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C] | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
|----|---------|------------------------|------------|--|---|---------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 15 | 0       | 248                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 212     | 22,3                   | 2,5  | 57,9                   | 5,7                       | 33,8                     |
| 16 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6731  | 227     | 19,6                   | 2,4  | 57,9                   | 5,5                       | 34,2                     |
| 17 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 242     | 21,9                   | 2,5  | 57,5                   | 5,6                       | 34,4                     |
| 18 | 1       | 244                    | 1,00       | 1,0                                      | 6576  | 257     | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0                      |
| 19 | 1       | 242                    | 0,98       | 1,0                                      | 6556  | 272     | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 20 | 1       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6556  | 287     | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 21 | 1       | 248                    | 1,00       | 1,0                                      | 6529  | 302     | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 22 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6556  | 317     | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 23 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6556  | 332     | 22,4                   | 2,5  | 57,7                   | 5,8                       | 34,0                     |
| 24 | 0       | 250                    | 1,00       | 1,0                                      | 6549  | 347     | 21,1                   | 2,7  | 57,9                   | 5,7                       | 33,7                     |
| 25 | 0       | 248                    | 0,98       | 1,0                                      | 6529  | 362     | 22,4                   | 2,8  | 57,5                   | 6,0                       | 33,8                     |
| 26 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6563  | 377     | 21,4                   | 2,7  | 57,7                   | 5,8                       | 33,9                     |
| 27 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6563  | 392     | 20,4                   | 2,5  | 57,7                   | 5,7                       | 34,1                     |
| 28 | 0       | 249                    | 1,00       | 1,0                                      | 6549  | 407     | 20,6                   | 2,7  | 57,6                   | 5,8                       | 33,8                     |
| 29 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6556  | 422     | 20,4                   | 2,8  | 57,6                   | 5,8                       | 33,9                     |
| 30 | 0       | 249                    | 0,96       | 1,0                                      | 6549  | 437     | 18,5                   | 2,5  | 57,6                   | 5,6                       | 34,2                     |
| 31 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6549  | 452     | 19,0                   | 2,6  | 57,5                   | 5,7                       | 34,2                     |
| 32 | 0       | 248                    | 0,96       | 1,0                                      | 6549  | 467     | 18,6                   | 2,6  | 57,5                   | 5,7                       | 34,2                     |
| 33 | 0       | 249                    | 1,00       | 1,0                                      | 6549  | 482     | 20,0                   | 2,7  | 57,6                   | 5,8                       | 33,9                     |
| 34 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6563  | 497     | 19,1                   | 2,8  | 57,3                   | 5,9                       | 34,0                     |
| 35 | 0       | 249                    | 1,00       | 1,0                                      | 6542  | 512     | 19,3                   | 2,9  | 57,4                   | 5,9                       | 33,8                     |
| 36 | 0       | 248                    | 0,98       | 1,0                                      | 6542  | 527     | 17,8                   | 2,8  | 57,1                   | 5,9                       | 34,2                     |
| 37 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6556  | 542     | 17,4                   | 2,6  | 57,4                   | 5,6                       | 34,4                     |

**Tabelle 28: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-06-2006 - 08:15:26   |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
|-----------------------|---------|---|------------|--|---|---------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1081  |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80-P T110 C500 R325  |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1079 und V1080 |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]  | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 3       | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0                      |
| 2                     | 1       | 248   | 0,98       | 1,0                                      | 6737  | 18      | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 3                     | 1       | 249   | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 33      | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 4                     | 1       | 248   | 0,96       | 1,0                                      | 6791  | 48      | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 5                     | 0       | 250   | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 63      | 18,1                   | 2,9  | 57,4                   | 5,8                       | 34,0                     |
| 6                     | 0       | 249   | 1,00       | 1,0                                      | 6731  | 78      | 19,0                   | 3,0  | 57,3                   | 5,9                       | 33,9                     |
| 7                     | 0       | 248   | 1,00       | 1,0                                      | 6764  | 93      | 18,7                   | 2,9  | 57,3                   | 5,8                       | 34,0                     |
| 8                     | 0       | 248   | 1,00       | 1,0                                      | 6764  | 108     | 18,4                   | 2,9  | 57,2                   | 5,9                       | 34,0                     |
| 9                     | 0       | 249   | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 123     | 18,1                   | 2,9  | 57,3                   | 5,8                       | 34,0                     |
| 10                    | 0       | 250   | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 138     | 17,3                   | 3,0  | 57,2                   | 5,9                       | 34,0                     |
| 11                    | 0       | 248   | 0,96       | 1,0                                      | 6757  | 153     | 15,2                   | 2,7  | 57,3                   | 5,5                       | 34,5                     |
| 12                    | 0       | 249   | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 168     | 16,0                   | 2,7  | 57,1                   | 5,7                       | 34,5                     |
| 13                    | 0       | 248   | 1,00       | 1,0                                      | 6757  | 183     | 17,6                   | 3,0  | 57,1                   | 5,8                       | 34,1                     |
| 14                    | 0       | 250   | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 198     | 16,9                   | 3,0  | 57,2                   | 5,8                       | 34,0                     |

**Tabelle 29: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-09-2006 - 07:25:00   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1083  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325                                |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 22      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 37      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 52      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 67      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 82      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6784   | 97      | 67,6                | 6,6   | 50,5                | 20,1                   | 22,8                  |
| 7                     | 1       | 249   | 0,97    | -0,1                                  | 6710   | 114     | 73,2                | 0,0   | 5,6                 | 38,8                   | 55,6                  |
| 8                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 129     | 0,2                 | 0,0   | 48,1                | 0,0                    | 51,9                  |
| 9                     | 0       | 249   | 1,00    | 0,5                                   | 6771   | 144     | 61,0                | 3,5   | 56,8                | 12,5                   | 27,3                  |
| 10                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6690   | 159     | 59,6                | 3,1   | 57,1                | 11,9                   | 27,9                  |
| 11                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6744   | 174     | 54,5                | 2,5   | 58,3                | 10,4                   | 28,8                  |
| 12                    | 0       | 250   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 189     | 51,7                | 2,3   | 58,5                | 9,8                    | 29,3                  |
| 13                    | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6764   | 204     | 51,6                | 2,4   | 58,7                | 9,9                    | 29,0                  |
| 14                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 219     | 56,3                | 3,5   | 60,0                | 11,2                   | 25,2                  |
| 15                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 234     | 58,2                | 4,6   | 58,8                | 11,9                   | 24,6                  |
| 16                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6798   | 249     | 46,0                | 2,0   | 59,6                | 9,1                    | 29,3                  |
| 17                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6724   | 264     | 45,6                | 1,7   | 58,8                | 9,1                    | 30,4                  |
| 18                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 279     | 45,3                | 1,6   | 57,9                | 9,3                    | 31,2                  |
| 19                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 294     | 42,7                | 1,5   | 57,5                | 9,2                    | 31,8                  |
| 20                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 309     | 42,3                | 1,5   | 57,5                | 9,5                    | 31,5                  |
| 21                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 324     | 37,6                | 1,5   | 57,2                | 9,4                    | 32,0                  |
| 22                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6690   | 339     | 39,3                | 1,6   | 57,6                | 10,0                   | 30,8                  |
| 23                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6771   | 354     | 36,5                | 1,6   | 56,6                | 10,4                   | 31,4                  |
| 24                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6704   | 369     | 34,1                | 1,7   | 57,4                | 10,1                   | 30,8                  |
| 25                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 384     | 35,1                | 1,7   | 57,4                | 10,6                   | 30,3                  |
| 26                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 399     | 33,0                | 1,7   | 56,9                | 10,8                   | 30,6                  |
| 27                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 414     | 31,8                | 1,8   | 56,9                | 10,9                   | 30,4                  |
| 28                    | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 429     | 32,5                | 1,9   | 56,3                | 11,6                   | 30,2                  |
| 29                    | 0       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 444     | 31,3                | 2,0   | 56,8                | 11,5                   | 29,8                  |
| 30                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 459     | 30,8                | 2,0   | 56,7                | 11,7                   | 29,5                  |
| 31                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 474     | 30,2                | 2,1   | 56,6                | 11,9                   | 29,4                  |
| 32                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 489     | 29,4                | 2,2   | 56,3                | 12,2                   | 29,3                  |
| 33                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 504     | 26,5                | 2,2   | 56,6                | 11,9                   | 29,3                  |
| 34                    | 0       | 248   | 0,96    | 1,0                                   | 6771   | 519     | 26,6                | 2,2   | 56,5                | 12,2                   | 29,2                  |

**Tabelle 30: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-10-2006 - 08:20:00  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1084   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V 1083 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 18      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 33      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 3  | 1       | 249                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 48      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4  | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 63      | 29,5                | 2,5   | 55,8                | 12,7                   | 29,0                  |
| 5  | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 78      | 27,2                | 2,2   | 55,4                | 12,6                   | 29,8                  |
| 6  | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 93      | 27,2                | 2,4   | 55,1                | 13,0                   | 29,6                  |
| 7  | 0       | 249                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 108     | 26,3                | 2,3   | 55,0                | 13,0                   | 29,7                  |
| 8  | 0       | 249                 | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 123     | 23,4                | 2,3   | 54,7                | 13,0                   | 30,0                  |
| 9  | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6717   | 138     | 24,3                | 2,4   | 54,8                | 13,2                   | 29,6                  |
| 10 | 0       | 248                 | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 153     | 22,4                | 2,3   | 55,0                | 13,0                   | 29,7                  |
| 11 | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 168     | 21,8                | 2,4   | 54,9                | 13,2                   | 29,5                  |
| 12 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 183     | 21,2                | 2,5   | 54,9                | 13,3                   | 29,4                  |
| 13 | 0       | 249                 | 0,97    | 0,9                                   | 6751   | 198     | 22,9                | 2,6   | 54,6                | 13,6                   | 29,2                  |

**Tabelle 31: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20-P T110 C500 R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-16-2006 - 10:02:09   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1091  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P T110 C500 R325                                |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 1,12    | 1,0                                   | 6751   | 257     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 272     | 0,7                 | 81,7  | 18,3                | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 287     | 0,3                 | 57,6  | 42,4                | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 302     | 92,0                | 9,1   | 29,2                | 38,3                   | 23,4                  |
| 5                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 317     | 82,0                | 5,0   | 39,4                | 24,9                   | 30,8                  |
| 6                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 332     | 78,6                | 3,7   | 42,9                | 20,2                   | 33,3                  |
| 7                     | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 347     | 78,2                | 3,2   | 44,2                | 18,4                   | 34,1                  |

**Tabelle 32: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-17-2006 - 08:12:07   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1092  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1091 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 15      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248   | 0,96    | 1,0                                   | 6771   | 30      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 45      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 60      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 75      | 74,9                | 2,6   | 47,0                | 15,4                   | 35,0                  |
| 6                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6717   | 90      | 73,2                | 2,2   | 47,9                | 14,4                   | 35,5                  |
| 7                     | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6731   | 105     | 70,5                | 1,9   | 49,7                | 12,2                   | 36,2                  |
| 8                     | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6737   | 120     | 72,7                | 1,9   | 49,1                | 12,9                   | 36,1                  |
| 9                     | 0       | 248   | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 135     | 67,6                | 1,5   | 50,9                | 10,8                   | 36,7                  |
| 10                    | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6744   | 150     | 66,0                | 1,4   | 51,5                | 9,9                    | 37,1                  |
| 11                    | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6778   | 165     | 70,2                | 1,6   | 50,4                | 11,2                   | 36,8                  |
| 12                    | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 180     | 68,0                | 1,4   | 51,2                | 10,3                   | 37,1                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 13 | 0       | 247                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 195     | 65,3                | 1,3   | 52,2                | 9,4                    | 37,1                  |
| 14 | 0       | 249                 | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 210     | 63,2                | 1,2   | 52,5                | 8,7                    | 37,6                  |
| 15 | 0       | 248                 | 0,95    | 1,0                                   | 6751   | 225     | 63,0                | 1,2   | 52,8                | 8,4                    | 37,6                  |
| 16 | 0       | 248                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 240     | 63,8                | 1,2   | 52,7                | 8,8                    | 37,3                  |
| 17 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 255     | 67,9                | 1,3   | 52,0                | 10,0                   | 36,7                  |
| 18 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 270     | 63,7                | 1,2   | 52,9                | 8,9                    | 37,1                  |
| 19 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 285     | 64,2                | 1,1   | 53,0                | 8,7                    | 37,2                  |
| 20 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 300     | 61,9                | 1,1   | 53,3                | 8,2                    | 37,4                  |
| 21 | 0       | 248                 | 1,00    | 1,0                                   | 6744   | 315     | 62,9                | 1,1   | 53,0                | 8,3                    | 37,7                  |
| 22 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 330     | 61,8                | 1,0   | 53,2                | 8,1                    | 37,7                  |
| 23 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 345     | 63,3                | 1,1   | 52,8                | 8,4                    | 37,7                  |
| 24 | 0       | 247                 | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 360     | 60,7                | 1,0   | 53,3                | 7,9                    | 37,7                  |
| 25 | 0       | 249                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 375     | 63,5                | 1,1   | 52,9                | 8,6                    | 37,3                  |
| 26 | 0       | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 390     | 63,3                | 1,1   | 52,8                | 8,7                    | 37,4                  |
| 27 | 0       | 249                 | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 405     | 62,6                | 1,1   | 53,2                | 8,3                    | 37,4                  |
| 28 | 0       | 248                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 420     | 62,7                | 1,1   | 53,4                | 8,2                    | 37,3                  |
| 29 | 0       | 249                 | 1,01    | 1,0                                   | 6710   | 435     | 62,0                | 1,0   | 53,3                | 8,3                    | 37,3                  |

**Tabelle 33: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-18-2006 - 08:53:52   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1093  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325                                |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 321   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 179     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 321   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 194     | 0,2                 | 55,8  | 44,2                | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 321   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 209     | 0,2                 | 34,5  | 65,5                | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 245   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 224     | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 249   | 0,95    | 1,0                                   | 6757   | 239     | 98,5                | 13,0  | 10,9                | 65,5                   | 10,6                  |
| 6                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 254     | 98,0                | 11,0  | 14,7                | 58,9                   | 15,3                  |
| 7                     | 0       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 269     | 97,6                | 9,6   | 17,5                | 54,6                   | 18,3                  |
| 8                     | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 284     | 97,0                | 8,0   | 21,1                | 49,3                   | 21,7                  |
| 9                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 299     | 95,8                | 6,5   | 25,8                | 42,7                   | 25,0                  |
| 10                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6724   | 314     | 96,3                | 6,6   | 25,1                | 43,1                   | 25,2                  |
| 11                    | 0       | 248   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 329     | 95,0                | 5,6   | 28,7                | 38,2                   | 27,5                  |
| 12                    | 0       | 249   | 1,01    | 1,0                                   | 6751   | 344     | 95,2                | 5,5   | 28,3                | 38,6                   | 27,6                  |
| 13                    | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 359     | 94,7                | 4,9   | 30,1                | 36,3                   | 28,7                  |
| 14                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 374     | 94,2                | 4,5   | 32,3                | 33,2                   | 29,9                  |
| 15                    | 0       | 247   | 1,01    | 1,0                                   | 6757   | 389     | 94,6                | 4,5   | 31,2                | 34,4                   | 29,8                  |

**Tabelle 34: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P T110 C500 R325.**

| Datum - Startzeit     |         |                     | 10-19-2006 - 07:14:12   |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
|-----------------------|---------|---------------------|---|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|--|
| Versuchsnummer        |         |                     | 1094  |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Katalysator           |         |                     | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325  |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 230,7   |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Bemerkungen           |         |                     | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1093 |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]   | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |  |
| 1                     | 1       | 248                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757   | 10      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 2                     | 1       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6771   | 25      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 3                     | 1       | 249                 | 0,96  | 1,0                                   | 6751   | 40      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 4                     | 0       | 250                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757   | 55      | 94,0                | 4,2   | 33,0                | 32,1                   | 30,7                  |  |
| 5                     | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 70      | 93,8                | 4,0   | 33,7                | 31,1                   | 31,2                  |  |
| 6                     | 0       | 250                 | 0,95  | 1,0                                   | 6757   | 85      | 92,2                | 3,3   | 37,0                | 27,1                   | 32,6                  |  |
| 7                     | 0       | 250                 | 0,95  | 1,0                                   | 6751   | 100     | 92,1                | 3,3   | 37,0                | 26,6                   | 33,1                  |  |
| 8                     | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6751   | 115     | 93,3                | 3,6   | 35,4                | 28,7                   | 32,3                  |  |
| 9                     | 0       | 248                 | 1,01  | 1,0                                   | 6751   | 130     | 93,1                | 3,4   | 35,8                | 28,2                   | 32,5                  |  |
| 10                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 145     | 92,7                | 3,1   | 37,0                | 27,0                   | 32,8                  |  |
| 11                    | 0       | 249                 | 0,96  | 1,0                                   | 6764   | 160     | 91,7                | 2,8   | 38,6                | 24,8                   | 33,7                  |  |
| 12                    | 0       | 249                 | 0,95  | 1,0                                   | 6737   | 175     | 90,7                | 2,6   | 40,0                | 23,0                   | 34,4                  |  |
| 13                    | 0       | 249                 | 0,95  | 1,0                                   | 6751   | 190     | 90,7                | 2,6   | 40,3                | 22,6                   | 34,5                  |  |
| 14                    | 0       | 249                 | 0,95  | 1,0                                   | 6771   | 205     | 90,8                | 2,6   | 40,3                | 22,4                   | 34,6                  |  |
| 15                    | 0       | 249                 | 0,96  | 1,0                                   | 6757   | 220     | 90,8                | 2,6   | 40,4                | 22,1                   | 34,9                  |  |
| 16                    | 0       | 248                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757   | 10      | 91,1                | 2,5   | 39,9                | 23,2                   | 34,4                  |  |
| 17                    | 0       | 249                 | 1,01  | 1,0                                   | 6771   | 25      | 91,7                | 2,6   | 39,4                | 23,7                   | 34,3                  |  |
| 18                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6751   | 40      | 91,6                | 2,6   | 39,5                | 23,5                   | 34,4                  |  |
| 19                    | 0       | 250                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 55      | 91,7                | 2,6   | 39,7                | 23,2                   | 34,5                  |  |
| 20                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 70      | 91,8                | 2,6   | 39,2                | 23,5                   | 34,7                  |  |
| 21                    | 0       | 250                 | 0,96  | 1,0                                   | 6757   | 85      | 91,6                | 2,5   | 40,0                | 22,7                   | 34,7                  |  |
| 22                    | 0       | 250                 | 0,96  | 1,0                                   | 6751   | 100     | 89,9                | 2,2   | 41,6                | 20,1                   | 36,0                  |  |
| 23                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6751   | 115     | 91,5                | 2,4   | 40,3                | 22,2                   | 35,0                  |  |
| 24                    | 0       | 248                 | 0,97  | 1,0                                   | 6751   | 130     | 90,7                | 2,3   | 41,1                | 21,1                   | 35,5                  |  |
| 25                    | 0       | 249                 | 0,97  | 1,0                                   | 6757   | 145     | 90,6                | 2,3   | 41,4                | 20,7                   | 35,6                  |  |
| 26                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6764   | 160     | 91,0                | 2,3   | 41,0                | 21,5                   | 35,1                  |  |
| 27                    | 0       | 249                 | 0,95  | 1,0                                   | 6737   | 175     | 89,0                | 2,0   | 43,1                | 18,4                   | 36,5                  |  |
| 28                    | 0       | 249                 | 0,97  | 1,0                                   | 6751   | 190     | 88,7                | 1,9   | 43,3                | 18,4                   | 36,5                  |  |
| 29                    | 0       | 249                 | 1,01  | 1,0                                   | 6771   | 205     | 89,9                | 2,1   | 42,0                | 20,2                   | 35,8                  |  |
| 30                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 220     | 90,6                | 2,2   | 41,4                | 20,5                   | 35,9                  |  |
| 31                    | 0       | 248                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 10      | 90,5                | 2,1   | 41,9                | 20,2                   | 35,8                  |  |
| 32                    | 0       | 249                 | 0,96  | 1,0                                   | 6771   | 25      | 88,0                | 1,8   | 44,1                | 17,2                   | 36,9                  |  |
| 33                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6751   | 40      | 89,6                | 2,0   | 42,6                | 19,4                   | 36,0                  |  |
| 34                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,0                                   | 6757   | 55      | 90,2                | 2,1   | 42,1                | 20,0                   | 35,8                  |  |
| 35                    | 0       | 249                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757   | 70      | 88,2                | 1,8   | 44,0                | 17,8                   | 36,5                  |  |
| 36                    | 0       | 250                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 85      | 89,7                | 1,9   | 42,8                | 19,0                   | 36,3                  |  |
| 37                    | 0       | 250                 | 0,96  | 1,0                                   | 6751   | 100     | 89,0                | 1,9   | 43,4                | 18,0                   | 36,7                  |  |
| 38                    | 0       | 249                 | 0,96  | 1,0                                   | 6751   | 115     | 86,8                | 1,6   | 45,0                | 16,2                   | 37,1                  |  |
| 39                    | 0       | 248                 | 0,97  | 1,0                                   | 6751   | 130     | 87,3                | 1,7   | 44,7                | 16,7                   | 36,9                  |  |
| 40                    | 0       | 249                 | 1,00  | 1,0                                   | 6757   | 145     | 89,0                | 1,8   | 43,4                | 18,3                   | 36,4                  |  |

**HYDRIERUNG VON ACROLEIN GLEICHER UMSATZ****Tabelle 35: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         |                     | 02-22-2007 - 09:06:21   |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
|-----------------------|---------|---------------------|---|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|--|
| Versuchsnummer        |         |                     | 1146  |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Katalysator           |         |                     | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C500 R325                               |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 30,2  |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| Bemerkungen           |         |                     | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |  |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]   | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AYOH</sub> [%] |  |
| 1                     | 1       | 323                 | 0,96  | 1,01                                  | 6757   | 224     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 2                     | 1       | 323                 | 0,98  | 1,00                                  | 6771   | 239     | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 3                     | 1       | 256                 | 0,97  | 1,01                                  | 6744   | 254     | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 4                     | 0       | 258                 | 0,97  | 1,00                                  | 6751   | 269     | 49,6                | 1,0   | 44,7                | 11,9                   | 42,5                  |  |
| 5                     | 0       | 250                 | 0,96  | 1,01                                  | 6757   | 284     | 42,4                | 0,6   | 48,0                | 8,4                    | 43,0                  |  |
| 6                     | 0       | 250                 | 0,96  | 1,00                                  | 6771   | 299     | 38,2                | 0,5   | 49,8                | 6,5                    | 43,3                  |  |
| 7                     | 0       | 250                 | 0,96  | 1,00                                  | 6724   | 314     | 36,1                | 0,4   | 50,7                | 5,7                    | 43,3                  |  |
| 8                     | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6764   | 329     | 33,6                | 0,4   | 51,3                | 4,9                    | 43,3                  |  |
| 9                     | 0       | 251                 | 0,97  | 1,01                                  | 6751   | 344     | 32,1                | 0,3   | 51,8                | 4,5                    | 43,3                  |  |
| 10                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6744   | 359     | 30,6                | 0,3   | 52,3                | 4,2                    | 43,1                  |  |
| 11                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6751   | 374     | 29,4                | 0,3   | 52,7                | 3,9                    | 43,0                  |  |
| 12                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6778   | 389     | 28,2                | 0,3   | 53,0                | 3,6                    | 43,1                  |  |
| 13                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,00                                  | 6764   | 404     | 27,6                | 0,3   | 53,3                | 3,5                    | 42,9                  |  |
| 14                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6764   | 419     | 27,3                | 0,3   | 53,4                | 3,4                    | 42,9                  |  |
| 15                    | 0       | 251                 | 0,96  | 1,00                                  | 6757   | 434     | 26,5                | 0,3   | 53,6                | 3,3                    | 42,9                  |  |
| 16                    | 0       | 250                 | 0,98  | 1,00                                  | 6771   | 449     | 25,9                | 0,3   | 53,8                | 3,2                    | 42,8                  |  |
| 17                    | 0       | 251                 | 0,96  | 1,00                                  | 6737   | 464     | 25,7                | 0,3   | 53,9                | 3,1                    | 42,7                  |  |
| 18                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,00                                  | 6764   | 479     | 25,3                | 0,3   | 53,9                | 3,0                    | 42,8                  |  |
| 19                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,01                                  | 6751   | 494     | 24,7                | 0,0   | 54,2                | 3,0                    | 42,9                  |  |
| 20                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,01                                  | 6771   | 509     | 24,6                | 0,3   | 54,1                | 2,9                    | 42,7                  |  |
| 21                    | 0       | 251                 | 0,97  | 1,00                                  | 6771   | 524     | 24,6                | 0,3   | 54,3                | 2,9                    | 42,6                  |  |
| 22                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,00                                  | 6737   | 539     | 23,6                | 0,0   | 54,4                | 2,8                    | 42,7                  |  |

**Tabelle 36: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

|                       |         |   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Datum - Startzeit     |         | 01-31-2007 - 13:36:30   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Versuchsnummer        |         | 1137  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325                                |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 115,3   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 252   | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 4       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 19      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 34      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 49      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 64      | 58,2                | 4,5   | 47,4                | 16,0                   | 32,2                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 79      | 51,7                | 3,0   | 51,8                | 11,6                   | 33,6                  |
| 7                     | 0       | 250   | 0,97    | 0,9                                   | 6764   | 94      | 48,4                | 2,4   | 52,5                | 9,9                    | 35,1                  |
| 8                     | 0       | 250   | 0,97    | 0,8                                   | 6771   | 109     | 46,3                | 2,3   | 53,8                | 9,7                    | 34,2                  |
| 9                     | 1       | 251   | 0,95    | 1,0                                   | 6744   | 9       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 10                    | 1       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 24      | 38,4                | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 100,0                 |
| 11                    | 1       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 39      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 12                    | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 54      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 13                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6731   | 69      | 37,5                | 2,4   | 53,2                | 11,3                   | 33,2                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C] | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
|----|---------|------------------------|------------|--|---|---------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 14 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 84      | 35,4                   | 2,4  | 54,1                   | 10,7                      | 32,8                     |
| 15 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6764  | 99      | 33,9                   | 2,4  | 54,3                   | 10,6                      | 32,7                     |
| 16 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6764  | 114     | 32,4                   | 2,3  | 54,4                   | 10,4                      | 32,9                     |
| 17 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6778  | 129     | 30,7                   | 2,3  | 54,8                   | 10,3                      | 32,6                     |
| 18 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6737  | 144     | 30,4                   | 2,3  | 54,8                   | 10,4                      | 32,6                     |
| 19 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6798  | 159     | 29,8                   | 2,3  | 54,9                   | 10,4                      | 32,5                     |
| 20 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 174     | 28,8                   | 2,2  | 54,9                   | 10,5                      | 32,4                     |
| 21 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 189     | 27,7                   | 2,2  | 55,1                   | 10,4                      | 32,3                     |
| 22 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6697  | 204     | 27,5                   | 2,3  | 55,0                   | 10,7                      | 31,9                     |
| 23 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6778  | 219     | 26,2                   | 2,2  | 54,9                   | 10,6                      | 32,2                     |
| 24 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6717  | 234     | 26,2                   | 2,3  | 55,0                   | 10,7                      | 31,9                     |
| 25 | 0       | 252                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 249     | 25,4                   | 2,3  | 55,0                   | 10,8                      | 32,0                     |
| 26 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6757  | 264     | 25,2                   | 2,3  | 54,9                   | 10,9                      | 31,9                     |
| 27 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6757  | 279     | 24,4                   | 2,3  | 54,8                   | 10,9                      | 31,9                     |
| 28 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 294     | 23,7                   | 2,3  | 55,0                   | 11,0                      | 31,8                     |
| 29 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 309     | 23,5                   | 2,3  | 54,9                   | 11,1                      | 31,7                     |
| 30 | 0       | 252                    | 0,97       | 1,0                                      | 6744  | 324     | 22,6                   | 2,3  | 54,9                   | 11,1                      | 31,8                     |
| 31 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 339     | 22,4                   | 2,3  | 54,9                   | 11,2                      | 31,6                     |
| 32 | 0       | 252                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 354     | 22,4                   | 2,4  | 54,8                   | 11,3                      | 31,5                     |
| 33 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6757  | 369     | 21,8                   | 2,3  | 54,8                   | 11,3                      | 31,6                     |
| 34 | 0       | 251                    | 0,97       | 1,0                                      | 6731  | 386     | 21,8                   | 2,4  | 54,9                   | 11,4                      | 31,3                     |
| 35 | 0       | 248                    | 0,97       | 1,0                                      | 6764  | 401     | 21,6                   | 2,4  | 54,8                   | 11,6                      | 31,2                     |
| 36 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6764  | 416     | 21,0                   | 2,4  | 54,8                   | 11,5                      | 31,3                     |

**Tabelle 37: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 02-01-2007 - 09:50:37   |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
|-----------------------|---------|---|------------|--|---|---------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1138  |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325  |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Katalysatormasse [mg] |         | 115,3   |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / Fortsetzung V1137 |            |  |   |         |                        |  |                        |                           |                          |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]  | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
| 1                     | 1       | 263,3   | 0,97       | 1,0                                      | 6773,6  | 0,0     | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0                      |
| 2                     | 1       | 249,6   | 0,97       | 1,0                                      | 6764,1  | 15,0    | 0,1                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 3                     | 1       | 251,3   | 0,97       | 1,0                                      | 6743,9  | 30,0    | 0,2                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 4                     | 1       | 250,6   | 0,97       | 1,0                                      | 6757,4  | 45,0    | 0,2                    | 0,0  | 100,0                  | 0,0                       | 0,0                      |
| 5                     | 0       | 250,0   | 0,97       | 0,9                                      | 6757,4  | 60,0    | 21,3                   | 3,0  | 55,3                   | 11,7                      | 30,0                     |
| 6                     | 0       | 250,8   | 0,97       | 0,8                                      | 6750,6  | 75,0    | 21,0                   | 3,0  | 55,4                   | 11,7                      | 30,0                     |
| 7                     | 0       | 250,6   | 0,97       | 0,9                                      | 6757,4  | 90,0    | 20,1                   | 2,7  | 55,2                   | 11,6                      | 30,5                     |
| 8                     | 0       | 251,3   | 0,98       | 1,0                                      | 6750,6  | 105,0   | 19,4                   | 2,6  | 55,4                   | 11,6                      | 30,5                     |
| 9                     | 0       | 251,3   | 0,97       | 1,0                                      | 6757,4  | 120,0   | 19,2                   | 2,6  | 55,3                   | 11,5                      | 30,7                     |
| 10                    | 0       | 250,1   | 0,97       | 1,0                                      | 6750,6  | 135,0   | 18,2                   | 2,5  | 55,3                   | 11,4                      | 30,7                     |
| 11                    | 0       | 251,0   | 0,97       | 1,0                                      | 6757,4  | 150,0   | 18,9                   | 2,6  | 55,0                   | 11,9                      | 30,6                     |
| 12                    | 0       | 250,6   | 0,97       | 0,9                                      | 6777,5  | 165,0   | 17,6                   | 2,6  | 55,3                   | 11,6                      | 30,5                     |

**Tabelle 38: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20-P R325.**

| Datum - Startzeit     | 02-21-2007 - 09:14:05   |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        | 1145  |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20-P T110 C500 R325                                |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] | 50,0  |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass   | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1   | 251                 | 0,97    | 0,97                                  | 6751   | 12      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1   | 247                 | 0,97    | 1,01                                  | 6804   | 27      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6778   | 42      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0   | 251                 | 0,98    | 1,00                                  | 6791   | 57      | 35,0                | 2,3   | 47,6                | 12,4                   | 37,7                  |
| 5                     | 0   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6764   | 72      | 30,9                | 1,6   | 51,5                | 8,5                    | 38,4                  |
| 6                     | 0   | 249                 | 0,97    | 1,00                                  | 6784   | 87      | 28,3                | 1,2   | 53,4                | 6,8                    | 38,6                  |
| 7                     | 0   | 251                 | 0,97    | 1,00                                  | 6798   | 102     | 26,2                | 1,0   | 54,7                | 5,7                    | 38,6                  |
| 8                     | 0   | 251                 | 0,98    | 1,00                                  | 6764   | 117     | 25,0                | 0,9   | 55,5                | 5,2                    | 38,3                  |
| 9                     | 0   | 250                 | 0,98    | 1,00                                  | 6771   | 132     | 24,0                | 0,9   | 56,1                | 4,8                    | 38,3                  |
| 10                    | 0   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6771   | 147     | 23,8                | 0,8   | 56,6                | 4,5                    | 38,1                  |
| 11                    | 0   | 251                 | 0,97    | 1,00                                  | 6764   | 162     | 22,7                | 0,8   | 56,9                | 4,3                    | 38,0                  |
| 12                    | 0   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6744   | 177     | 22,8                | 0,8   | 57,3                | 4,2                    | 37,7                  |
| 13                    | 0   | 252                 | 0,98    | 1,00                                  | 6757   | 192     | 21,4                | 0,7   | 57,6                | 3,9                    | 37,8                  |
| 14                    | 0   | 251                 | 0,98    | 1,00                                  | 6757   | 207     | 21,5                | 0,7   | 57,8                | 3,9                    | 37,5                  |
| 15                    | 0   | 249                 | 0,97    | 1,01                                  | 6737   | 222     | 20,9                | 0,7   | 58,0                | 3,8                    | 37,5                  |
| 16                    | 0   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6751   | 237     | 20,1                | 0,7   | 58,3                | 3,6                    | 37,4                  |
| 17                    | 0   | 252                 | 0,97    | 1,00                                  | 6757   | 252     | 19,3                | 0,7   | 58,5                | 3,5                    | 37,4                  |
| 18                    | 0   | 251                 | 0,97    | 1,00                                  | 6751   | 267     | 20,1                | 0,0   | 58,9                | 3,7                    | 37,5                  |
| 19                    | 0   | 249                 | 0,97    | 0,99                                  | 6764   | 282     | 19,9                | 0,7   | 58,5                | 3,6                    | 37,2                  |
| 20                    | 0   | 251                 | 0,98    | 0,96                                  | 6798   | 297     | 19,8                | 0,7   | 58,7                | 3,5                    | 37,1                  |
| 21                    | 0   | 252                 | 0,97    | 0,99                                  | 6737   | 312     | 19,7                | 0,7   | 58,6                | 3,6                    | 37,1                  |
| 22                    | 0   | 250                 | 0,97    | 1,00                                  | 6751   | 327     | 18,8                | 0,7   | 59,0                | 3,5                    | 36,9                  |
| 23                    | 0   | 248                 | 0,97    | 1,01                                  | 6757   | 342     | 19,1                | 0,7   | 59,0                | 3,4                    | 36,9                  |

**Tabelle 39: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     | 02-16-2007 - 08:52:11  |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|--|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        | 1142   |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325                                 |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] | 30,1   |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa/ Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> |                     |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass  | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1  | 251                 | 0,92    | 0,9                                   | 6736   | 183     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1  | 247                 | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 198     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1  | 251                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 213     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1  | 248                 | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 228     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1  | 252                 | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 243     | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 1  | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 258     | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 7                     | 0  | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 273     | 23,7                | 0,6   | 52,9                | 4,2                    | 42,3                  |
| 8                     | 0  | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 288     | 19,6                | 0,5   | 54,6                | 3,0                    | 42,0                  |
| 9                     | 0  | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 303     | 17,7                | 0,4   | 55,3                | 2,6                    | 41,7                  |
| 10                    | 0  | 247                 | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 318     | 16,9                | 0,0   | 56,1                | 2,4                    | 41,6                  |
| 11                    | 0  | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 333     | 16,0                | 0,0   | 56,3                | 2,2                    | 41,5                  |
| 12                    | 0  | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 348     | 15,6                | 0,0   | 56,7                | 2,1                    | 41,3                  |
| 13                    | 0  | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 363     | 15,0                | 0,0   | 56,8                | 1,9                    | 41,2                  |
| 14                    | 0  | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 378     | 14,8                | 0,0   | 56,9                | 1,9                    | 41,2                  |



| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 15 | 0       | 251                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 393     | 14,4                | 0,0   | 57,1                | 1,9                    | 41,0                  |
| 16 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 408     | 14,1                | 0,0   | 57,2                | 1,8                    | 41,0                  |

## HYDRIERUNG VON ALLYLALKOHOL

**Tabelle 40: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         |                     |         | 08-12-2008 - 07:53:35  |  |         |                       |                     |   |                     |                        |                        |  |
|-----------------------|---------|---------------------|---------|--|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|------------------------|--|
| Versuchsnummer        |         |                     |         | 1316   |  |         |                       |                     |   |                     |                        |                        |  |
| Katalysator           |         |                     |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C500 R325  |  |         |                       |                     |   |                     |                        |                        |  |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     |         | 230,6  |  |         |                       |                     |   |                     |                        |                        |  |
| Bemerkungen           |         |                     |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-250 °C |  |         |                       |                     |   |                     |                        |                        |  |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ]  | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>Dimer</sub> [%] |  |
| 1                     | 1       | 145                 | 0,97    | 1,3  | 6757   | 15      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                    |  |
| 2                     | 1       | 139                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 30      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                    |  |
| 3                     | 1       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6744   | 45      | 0,2                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 38,4                   | 61,6                   |  |
| 4                     | 1       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 60      | 0,3                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 50,5                   | 49,5                   |  |
| 5                     | 1       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6744   | 75      | 0,3                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 53,2                   | 46,8                   |  |
| 6                     | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 90      | 2,7                   | 0,0                 | 5,4   | 42,6                | 48,2                   | 3,9                    |  |
| 7                     | 0       | 138                 | 0,97    | 1,0  | 6737   | 105     | 2,2                   | 0,0                 | 6,0   | 45,8                | 43,4                   | 4,8                    |  |
| 8                     | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0  | 6791   | 120     | 1,9                   | 0,0                 | 0,0   | 49,1                | 45,2                   | 5,7                    |  |
| 9                     | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6731   | 135     | 1,8                   | 0,0                 | 0,0   | 48,7                | 44,7                   | 6,6                    |  |
| 10                    | 0       | 139                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 150     | 1,7                   | 0,0                 | 0,0   | 48,8                | 45,1                   | 6,1                    |  |
| 11                    | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6737   | 165     | 1,7                   | 0,0                 | 0,0   | 48,8                | 44,8                   | 6,4                    |  |
| 12                    | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0  | 6724   | 180     | 1,6                   | 0,0                 | 0,0   | 48,8                | 45,0                   | 6,2                    |  |
| 13                    | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0  | 6791   | 195     | 1,6                   | 0,0                 | 5,4   | 45,7                | 42,6                   | 6,3                    |  |
| 14                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6791   | 210     | 5,1                   | 0,0                 | 9,9   | 38,8                | 49,9                   | 1,4                    |  |
| 15                    | 0       | 170                 | 0,98    | 1,0  | 6737   | 225     | 4,9                   | 0,0                 | 9,1   | 40,1                | 49,4                   | 1,5                    |  |
| 16                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6757   | 240     | 4,8                   | 0,0                 | 8,8   | 40,6                | 49,1                   | 1,5                    |  |
| 17                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6724   | 255     | 4,7                   | 0,0                 | 8,4   | 41,3                | 48,7                   | 1,6                    |  |
| 18                    | 0       | 167                 | 0,98    | 1,0  | 6784   | 270     | 4,7                   | 0,0                 | 8,5   | 41,8                | 48,3                   | 1,4                    |  |
| 19                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6724   | 285     | 4,7                   | 0,0                 | 8,4   | 42,3                | 49,3                   | 0,0                    |  |
| 20                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6784   | 300     | 4,6                   | 0,0                 | 7,9   | 42,0                | 48,6                   | 1,4                    |  |
| 21                    | 0       | 168                 | 0,98    | 1,0  | 6744   | 315     | 4,5                   | 0,0                 | 8,1   | 42,5                | 48,0                   | 1,5                    |  |
| 22                    | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0  | 6731   | 330     | 4,5                   | 0,0                 | 7,8   | 43,3                | 49,0                   | 0,0                    |  |
| 23                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6751   | 345     | 10,7                  | 1,4                 | 14,8  | 26,2                | 57,5                   | 0,0                    |  |
| 24                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6717   | 360     | 10,8                  | 1,4                 | 14,0  | 26,6                | 58,0                   | 0,0                    |  |
| 25                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6784   | 376     | 10,7                  | 1,4                 | 13,7  | 26,8                | 58,1                   | 0,0                    |  |
| 26                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6757   | 391     | 10,7                  | 1,4                 | 13,4  | 27,0                | 58,3                   | 0,0                    |  |
| 27                    | 0       | 199                 | 0,97    | 1,0  | 6757   | 406     | 10,6                  | 1,4                 | 13,3  | 26,9                | 58,5                   | 0,0                    |  |
| 28                    | 0       | 200                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 421     | 10,6                  | 1,4                 | 12,8  | 27,0                | 58,8                   | 0,0                    |  |
| 29                    | 0       | 198                 | 0,98    | 1,0  | 6757   | 436     | 10,5                  | 1,4                 | 12,7  | 27,3                | 58,6                   | 0,0                    |  |
| 30                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6744   | 451     | 10,6                  | 1,4                 | 12,6  | 27,4                | 58,6                   | 0,0                    |  |
| 31                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6757   | 466     | 10,5                  | 1,3                 | 12,4  | 27,5                | 58,8                   | 0,0                    |  |
| 32                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6744   | 481     | 10,4                  | 1,4                 | 12,3  | 27,7                | 58,6                   | 0,0                    |  |
| 33                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6737   | 496     | 10,5                  | 1,3                 | 12,3  | 27,6                | 58,7                   | 0,0                    |  |
| 34                    | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0  | 6771   | 511     | 10,3                  | 1,4                 | 12,1  | 27,7                | 58,7                   | 0,0                    |  |
| 35                    | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0  | 6731   | 526     | 35,1                  | 1,7                 | 21,6  | 13,5                | 63,1                   | 0,0                    |  |
| 36                    | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0  | 6764   | 541     | 35,1                  | 1,7                 | 22,0  | 13,6                | 62,7                   | 0,0                    |  |
| 37                    | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0  | 6771   | 556     | 35,6                  | 1,6                 | 21,9  | 13,5                | 62,9                   | 0,0                    |  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C] | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>Dimer</sub><br>[%] |
|----|---------|------------------------|------------|--|---|---------|--------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 38 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 571     | 34,8                     | 1,7                    | 21,5   | 13,7                   | 63,1                      | 0,0                       |
| 39 | 0       | 250                    | 0,98       | 1,0                                      | 6731  | 586     | 35,2                     | 1,7                    | 21,4   | 13,7                   | 63,1                      | 0,0                       |

**Tabelle 41: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-13-2008 - 08:17:18  |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |     |
|-----------------------|---------|--|------------|--|---|---------|--------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|-----|
| Versuchsnummer        |         | 1317   |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |     |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C500 R325  |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |     |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |     |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 250-280 °C |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |     |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]   | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] |     |
| 1                     | 1       | 249  | 0,97       | 1,0                                      | 6784  | 11      | 0,0                      | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0 |
| 2                     | 1       | 250  | 0,98       | 1,0                                      | 6737  | 26      | 0,0                      | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0 |
| 3                     | 1       | 248  | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 41      | 0,3                      | 0,0                    | 0,0  | 33,0                   | 67,0                      |     |
| 4                     | 0       | 249  | 0,98       | 1,0                                      | 6737  | 56      | 35,5                     | 1,6                    | 22,1   | 13,2                   | 63,1                      |     |
| 5                     | 0       | 249  | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 71      | 35,5                     | 1,6                    | 21,6   | 13,3                   | 63,4                      |     |
| 6                     | 0       | 250  | 0,98       | 1,0                                      | 6744  | 86      | 34,6                     | 1,7                    | 21,3   | 13,7                   | 63,2                      |     |
| 7                     | 0       | 249  | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 101     | 34,7                     | 1,7                    | 21,0   | 13,8                   | 63,6                      |     |
| 8                     | 0       | 250  | 0,98       | 1,0                                      | 6798  | 116     | 34,8                     | 1,7                    | 20,9   | 13,8                   | 63,7                      |     |
| 9                     | 0       | 251  | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 131     | 34,7                     | 1,7                    | 21,0   | 13,8                   | 63,5                      |     |
| 10                    | 0       | 249  | 0,98       | 1,0                                      | 6737  | 146     | 34,6                     | 1,7                    | 20,7   | 13,9                   | 63,7                      |     |
| 11                    | 0       | 249  | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 161     | 34,2                     | 1,7                    | 20,4   | 14,1                   | 63,9                      |     |
| 12                    | 0       | 279  | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 176     | 51,2                     | 2,0                    | 23,8   | 13,1                   | 61,1                      |     |
| 13                    | 0       | 279  | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 191     | 51,0                     | 2,0                    | 24,0   | 13,1                   | 60,8                      |     |
| 14                    | 0       | 279  | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 206     | 50,9                     | 2,0                    | 23,9   | 13,1                   | 61,0                      |     |
| 15                    | 0       | 279  | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 221     | 50,2                     | 2,1                    | 23,7   | 13,2                   | 61,1                      |     |
| 16                    | 0       | 279  | 1,01       | 1,0                                      | 6751  | 236     | 45,8                     | 2,4                    | 23,1   | 14,1                   | 60,4                      |     |
| 17                    | 0       | 279  | 1,03       | 1,0                                      | 6764  | 251     | 42,2                     | 2,6                    | 23,4   | 14,7                   | 59,3                      |     |
| 18                    | 0       | 279  | 1,03       | 1,0                                      | 6744  | 266     | 39,3                     | 2,8                    | 23,9   | 15,2                   | 58,1                      |     |
| 19                    | 0       | 279  | 0,93       | 1,0                                      | 6751  | 281     | 40,6                     | 2,7                    | 22,7   | 14,7                   | 59,9                      |     |
| 20                    | 0       | 278  | 0,92       | 1,0                                      | 6737  | 296     | 47,2                     | 2,2                    | 21,9   | 13,6                   | 62,3                      |     |
| 21                    | 0       | 280  | 0,92       | 1,0                                      | 6757  | 311     | 56,4                     | 1,6                    | 23,2   | 11,9                   | 63,3                      |     |
| 22                    | 0       | 278  | 0,93       | 1,0                                      | 6757  | 326     | 59,3                     | 1,5                    | 22,7   | 11,5                   | 64,3                      |     |
| 23                    | 0       | 280  | 0,93       | 1,0                                      | 6804  | 341     | 54,5                     | 1,7                    | 22,0   | 12,3                   | 64,0                      |     |
| 24                    | 0       | 279  | 0,93       | 1,0                                      | 6757  | 356     | 48,2                     | 2,1                    | 21,4   | 13,5                   | 63,0                      |     |
| 25                    | 0       | 279  | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 371     | 52,4                     | 1,9                    | 22,8   | 12,8                   | 62,4                      |     |

**Tabelle 42: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-04-2008 - 08:34:10  |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |                           |
|-----------------------|---------|--|------------|--|---|---------|--------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1310   |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |                           |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325   |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |                           |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |                           |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-170 °C |            |  |   |         |                          |                        |  |                        |                           |                           |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]   | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>Dimer</sub><br>[%] |
| 1                     | 1       | 234  | 0,98       | 1,3                                      | 6764  | 218     | 0,0                      | 0,0                    | 0,0  | 0,0                    | 0,0                       | 0,0                       |
| 2                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6744  | 233     | 0,5                      | 21,7                   | 0,0  | 0,0                    | 31,8                      | 46,5                      |
| 3                     | 1       | 140  | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 248     | 0,5                      | 23,9                   | 0,0  | 0,0                    | 30,1                      | 46,0                      |
| 4                     | 1       | 137  | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 263     | 0,6                      | 22,5                   | 0,0  | 0,0                    | 28,2                      | 49,3                      |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>Dimer</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| 5  | 1       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 278     | 0,5                   | 23,4                | 0,0                   | 0,0                 | 30,7                   | 45,9                   |
| 6  | 0       | 139                 | 0,98    | 1,0                                   | 6731                                  | 293     | 4,4                   | 2,5                 | 8,3                   | 12,7                | 76,6                   | 0,0                    |
| 7  | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6771                                  | 308     | 3,1                   | 2,8                 | 10,7                  | 14,2                | 72,2                   | 0,0                    |
| 8  | 0       | 139                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 323     | 2,8                   | 2,8                 | 11,1                  | 14,5                | 71,6                   | 0,0                    |
| 9  | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 338     | 2,5                   | 3,1                 | 11,5                  | 15,4                | 70,0                   | 0,0                    |
| 10 | 0       | 139                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 353     | 2,3                   | 3,3                 | 11,5                  | 15,8                | 69,5                   | 0,0                    |
| 11 | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 368     | 2,2                   | 3,4                 | 11,8                  | 15,7                | 69,1                   | 0,0                    |
| 12 | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6784                                  | 383     | 2,0                   | 3,6                 | 11,8                  | 16,5                | 68,1                   | 0,0                    |
| 13 | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6724                                  | 398     | 2,0                   | 3,6                 | 12,1                  | 16,7                | 67,6                   | 0,0                    |
| 14 | 0       | 138                 | 0,97    | 1,0                                   | 6778                                  | 413     | 1,9                   | 3,8                 | 12,1                  | 16,7                | 67,4                   | 0,0                    |
| 15 | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 428     | 1,9                   | 3,8                 | 12,7                  | 16,9                | 66,6                   | 0,0                    |
| 16 | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0                                   | 6771                                  | 443     | 6,9                   | 3,0                 | 17,6                  | 11,9                | 67,4                   | 0,0                    |
| 17 | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764                                  | 458     | 6,0                   | 3,5                 | 18,4                  | 13,3                | 64,8                   | 0,0                    |
| 18 | 0       | 168                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 473     | 5,6                   | 3,8                 | 19,0                  | 14,2                | 63,0                   | 0,0                    |
| 19 | 0       | 169                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 488     | 5,0                   | 4,2                 | 19,2                  | 15,0                | 61,6                   | 0,0                    |
| 20 | 0       | 170                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 503     | 4,8                   | 4,6                 | 19,2                  | 15,4                | 60,8                   | 0,0                    |

**Tabelle 43: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-05-2008 - 08:22:02  |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                      |                        |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1311   |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                      |                        |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325   |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                      |                        |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                      |                        |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 170-280 °C |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                      |                        |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AON</sub> [%] | S <sub>i-PrO</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 170  | 0,97    | 1,0                                   | 6798                                  | 20      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6784                                  | 35      | 0,3                   | 46,1                | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 53,9                   |
| 3                     | 1       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6784                                  | 50      | 0,3                   | 41,4                | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 58,6                   |
| 4                     | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6731                                  | 65      | 4,7                   | 4,8                 | 19,4                  | 16,4                | 0,0                  | 0,0                    | 59,4                   |
| 5                     | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 80      | 4,3                   | 5,1                 | 20,0                  | 16,8                | 0,0                  | 0,0                    | 58,1                   |
| 6                     | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 95      | 4,1                   | 5,4                 | 19,8                  | 17,0                | 0,0                  | 0,0                    | 57,8                   |
| 7                     | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6791                                  | 110     | 4,0                   | 5,6                 | 20,0                  | 17,2                | 0,0                  | 0,0                    | 57,2                   |
| 8                     | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6724                                  | 125     | 3,9                   | 5,8                 | 20,6                  | 17,6                | 0,0                  | 0,0                    | 56,0                   |
| 9                     | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6737                                  | 140     | 3,7                   | 6,0                 | 20,3                  | 18,0                | 0,0                  | 0,0                    | 55,6                   |
| 10                    | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 155     | 3,6                   | 6,0                 | 20,9                  | 18,3                | 0,0                  | 0,0                    | 54,8                   |
| 11                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 170     | 12,4                  | 5,2                 | 25,9                  | 16,7                | 0,0                  | 0,0                    | 52,2                   |
| 12                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6791                                  | 185     | 10,7                  | 5,9                 | 26,5                  | 18,7                | 0,0                  | 0,0                    | 48,8                   |
| 13                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6737                                  | 200     | 9,8                   | 6,5                 | 26,6                  | 19,7                | 0,0                  | 0,0                    | 47,2                   |
| 14                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 215     | 9,8                   | 6,8                 | 26,8                  | 20,3                | 0,0                  | 0,0                    | 46,1                   |
| 15                    | 0       | 200  | 0,97    | 1,0                                   | 6771                                  | 230     | 9,2                   | 7,2                 | 26,8                  | 21,0                | 0,0                  | 0,0                    | 45,1                   |
| 16                    | 0       | 201  | 0,98    | 1,0                                   | 6710                                  | 245     | 8,8                   | 7,5                 | 26,5                  | 21,7                | 0,0                  | 0,0                    | 44,3                   |
| 17                    | 0       | 200  | 0,97    | 1,0                                   | 6744                                  | 260     | 8,5                   | 7,8                 | 26,4                  | 22,3                | 0,0                  | 0,0                    | 43,6                   |
| 18                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 275     | 8,1                   | 8,1                 | 26,2                  | 22,8                | 0,0                  | 0,0                    | 42,8                   |
| 19                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 290     | 8,0                   | 8,3                 | 26,3                  | 23,1                | 0,0                  | 0,0                    | 42,3                   |
| 20                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6744                                  | 305     | 7,8                   | 8,5                 | 26,0                  | 23,3                | 0,0                  | 0,0                    | 42,1                   |
| 21                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 320     | 45,7                  | 4,8                 | 29,2                  | 25,6                | 0,7                  | 0,5                    | 39,1                   |
| 22                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 335     | 37,6                  | 6,3                 | 26,2                  | 30,7                | 0,5                  | 0,5                    | 35,8                   |
| 23                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6784                                  | 350     | 35,9                  | 6,8                 | 25,2                  | 32,4                | 0,5                  | 0,4                    | 34,7                   |
| 24                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6710                                  | 365     | 33,6                  | 7,3                 | 24,6                  | 33,6                | 0,5                  | 0,4                    | 33,7                   |
| 25                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751                                  | 380     | 32,2                  | 7,6                 | 24,2                  | 34,4                | 0,4                  | 0,4                    | 33,0                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AON</sub> [%] | S <sub>i-PrO</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| 26 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 395     | 28,7                  | 8,3                 | 23,7  | 35,6                | 0,4                  | 0,4                    | 31,5                   |
| 27 | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 410     | 26,8                  | 8,8                 | 23,4  | 36,7                | 0,4                  | 0,3                    | 30,3                   |
| 28 | 0       | 247                 | 1,00    | 1,0                                   | 6791   | 425     | 28,3                  | 8,5                 | 23,6  | 36,6                | 0,4                  | 0,0                    | 30,9                   |
| 29 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 440     | 25,7                  | 8,9                 | 23,4  | 36,3                | 1,1                  | 0,4                    | 30,0                   |
| 30 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6804   | 455     | 26,4                  | 8,9                 | 23,5  | 37,0                | 0,4                  | 0,4                    | 29,8                   |
| 31 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 470     | 24,9                  | 9,3                 | 23,4  | 36,8                | 1,3                  | 0,0                    | 29,2                   |
| 32 | 0       | 278                 | 0,97    | 1,0                                   | 6704   | 485     | 55,9                  | 5,2                 | 26,4  | 38,6                | 0,6                  | 0,6                    | 28,5                   |
| 33 | 0       | 278                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 500     | 54,4                  | 5,4                 | 26,9  | 38,4                | 0,6                  | 0,8                    | 27,9                   |
| 34 | 0       | 279                 | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 515     | 48,1                  | 6,2                 | 26,5  | 38,8                | 0,6                  | 0,6                    | 27,3                   |
| 35 | 0       | 280                 | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 530     | 43,8                  | 6,6                 | 26,5  | 38,5                | 0,5                  | 0,5                    | 27,4                   |

**Tabelle 44: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-06-2008 - 11:04:07  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1312   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 280 °C |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AON</sub> [%] | S <sub>i-PrO</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 281  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 40      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 278  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 55      | 0,2                   | 36,2                | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 63,8                   |
| 3                     | 1       | 280  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 70      | 0,3                   | 25,5                | 0,0   | 24,6                | 0,0                  | 0,0                    | 49,9                   |
| 4                     | 0       | 278  | 0,98    | 1,0                                   | 6825   | 85      | 45,1                  | 6,6                 | 27,7  | 38,0                | 0,5                  | 0,5                    | 27,2                   |
| 5                     | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 100     | 40,5                  | 7,0                 | 27,5  | 38,2                | 0,5                  | 0,5                    | 26,9                   |
| 6                     | 0       | 278  | 0,98    | 1,0                                   | 6710   | 115     | 36,2                  | 8,0                 | 27,4  | 37,5                | 0,5                  | 0,5                    | 26,6                   |
| 7                     | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 130     | 34,5                  | 7,6                 | 28,5  | 36,2                | 0,5                  | 0,5                    | 27,2                   |
| 8                     | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 145     | 29,7                  | 8,2                 | 28,6  | 35,9                | 0,5                  | 0,5                    | 26,8                   |
| 9                     | 0       | 278  | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 160     | 26,6                  | 8,4                 | 28,3  | 36,5                | 0,4                  | 0,4                    | 26,3                   |
| 10                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 175     | 27,3                  | 8,0                 | 29,5  | 35,6                | 0,6                  | 0,6                    | 26,3                   |
| 11                    | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 190     | 24,1                  | 8,8                 | 30,1  | 34,2                | 0,4                  | 0,4                    | 26,5                   |
| 12                    | 0       | 280  | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 205     | 23,4                  | 8,7                 | 30,3  | 34,4                | 0,5                  | 0,5                    | 26,1                   |
| 13                    | 0       | 278  | 0,97    | 1,0                                   | 6704   | 220     | 20,9                  | 8,7                 | 30,4  | 34,3                | 0,5                  | 0,5                    | 26,1                   |
| 14                    | 0       | 280  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 235     | 19,2                  | 8,7                 | 30,9  | 33,7                | 0,9                  | 0,9                    | 25,9                   |
| 15                    | 0       | 278  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 250     | 20,1                  | 8,4                 | 32,4  | 32,5                | 0,4                  | 0,4                    | 26,3                   |
| 16                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6731   | 265     | 17,7                  | 9,0                 | 32,0  | 32,8                | 0,5                  | 0,5                    | 25,6                   |
| 17                    | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 280     | 18,7                  | 8,6                 | 33,3  | 31,5                | 0,5                  | 0,5                    | 26,0                   |

**Tabelle 45: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 07-30-2008 - 09:23:08  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1308   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-200 °C |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                      |                        |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AON</sub> [%] | S <sub>i-PrO</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 245  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 201     | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 138  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 216     | 0,4                   | 67,2                | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 32,8                   |
| 3                     | 1       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 231     | 0,4                   | 71,0                | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 29,0                   |
| 4                     | 1       | 139  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 246     | 0,4                   | 73,4                | 0,0   | 0,0                 | 0,0                  | 0,0                    | 26,6                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| 5  | 0       | 136                 | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 261     | 2,9                   | 2,4                 | 21,0  | 7,5                 | 69,1                   |
| 6  | 0       | 136                 | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 276     | 2,3                   | 0,0                 | 22,9  | 8,9                 | 68,2                   |
| 7  | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 291     | 2,2                   | 0,0                 | 23,5  | 9,4                 | 67,1                   |
| 8  | 0       | 138                 | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 306     | 2,0                   | 0,0                 | 23,0  | 10,1                | 66,8                   |
| 9  | 0       | 136                 | 0,98    | 1,0                                   | 6804   | 321     | 2,0                   | 0,0                 | 23,5  | 10,6                | 65,9                   |
| 10 | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 336     | 2,0                   | 0,0                 | 23,5  | 10,8                | 65,7                   |
| 11 | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 351     | 1,9                   | 0,0                 | 22,9  | 11,2                | 65,9                   |
| 12 | 0       | 137                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 366     | 1,8                   | 0,0                 | 23,1  | 11,3                | 65,6                   |
| 13 | 0       | 168                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 381     | 7,7                   | 2,1                 | 28,3  | 7,8                 | 61,7                   |
| 14 | 0       | 169                 | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 396     | 6,6                   | 2,2                 | 28,5  | 9,0                 | 60,3                   |
| 15 | 0       | 167                 | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 411     | 6,3                   | 2,5                 | 28,3  | 9,6                 | 59,6                   |
| 16 | 0       | 168                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 426     | 6,0                   | 2,5                 | 28,9  | 10,1                | 58,5                   |
| 17 | 0       | 168                 | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 441     | 5,8                   | 2,6                 | 28,8  | 10,6                | 57,9                   |
| 18 | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 456     | 19,5                  | 2,1                 | 36,5  | 9,0                 | 52,4                   |
| 19 | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 471     | 16,8                  | 2,4                 | 37,2  | 10,3                | 50,1                   |
| 20 | 0       | 199                 | 0,97    | 1,0                                   | 6798   | 486     | 14,8                  | 2,7                 | 37,7  | 11,4                | 48,2                   |
| 21 | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 501     | 13,8                  | 2,9                 | 37,8  | 12,0                | 47,2                   |
| 22 | 0       | 199                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 516     | 13,3                  | 3,1                 | 38,6  | 12,6                | 45,8                   |

**Tabelle 46: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 07-31-2008 - 08:06:58   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1309  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 200-280 °C |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 245,3   | 1,27    | 0,0                                   | 6750,6   | 1,9     | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 198,1   | 0,98    | 1,0                                   | 6791,0   | 16,9    | 100,0                 | 60,8                | 0,0   | 0,0                 | 39,2                   |
| 3                     | 1       | 198,4   | 0,98    | 1,0                                   | 6770,8   | 31,9    | 0,6                   | 30,7                | 0,0   | 0,0                 | 32,0                   |
| 4                     | 1       | 197,4   | 0,98    | 1,0                                   | 6723,8   | 46,9    | 0,6                   | 30,2                | 0,0   | 0,0                 | 31,7                   |
| 5                     | 1       | 197,8   | 0,97    | 1,0                                   | 6757,4   | 61,9    | 0,6                   | 30,1                | 0,0   | 0,0                 | 32,1                   |
| 6                     | 0       | 197,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6791,0   | 76,9    | 13,8                  | 2,9                 | 36,9  | 11,8                | 48,4                   |
| 7                     | 0       | 199,0   | 0,98    | 1,0                                   | 6784,2   | 91,9    | 12,2                  | 3,3                 | 38,1  | 13,0                | 45,6                   |
| 8                     | 0       | 198,4   | 0,97    | 1,0                                   | 6770,8   | 107,0   | 11,4                  | 3,7                 | 38,4  | 13,7                | 44,2                   |
| 9                     | 0       | 198,6   | 0,98    | 1,0                                   | 6743,9   | 122,0   | 10,9                  | 3,8                 | 39,4  | 14,2                | 42,6                   |
| 10                    | 0       | 198,3   | 0,98    | 1,0                                   | 6737,2   | 137,0   | 10,7                  | 3,9                 | 39,4  | 14,6                | 42,2                   |
| 11                    | 0       | 198,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6791,0   | 152,0   | 10,6                  | 4,0                 | 39,5  | 14,8                | 41,6                   |
| 12                    | 0       | 199,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6791,0   | 167,0   | 10,0                  | 4,2                 | 39,6  | 15,3                | 41,0                   |
| 13                    | 0       | 199,6   | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 182,0   | 9,7                   | 4,4                 | 39,6  | 15,6                | 40,4                   |
| 14                    | 0       | 248,3   | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 197,0   | 56,5                  | 1,8                 | 46,7  | 11,9                | 39,3                   |
| 15                    | 0       | 248,4   | 0,98    | 1,0                                   | 6784,2   | 212,0   | 50,5                  | 2,1                 | 46,4  | 13,6                | 37,5                   |
| 16                    | 0       | 248,0   | 0,97    | 1,0                                   | 6764,1   | 227,0   | 47,4                  | 2,5                 | 46,4  | 14,8                | 36,1                   |
| 17                    | 0       | 249,4   | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 242,0   | 44,7                  | 2,7                 | 45,6  | 15,8                | 35,4                   |
| 18                    | 0       | 248,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6764,1   | 257,0   | 42,1                  | 3,0                 | 45,4  | 16,8                | 34,5                   |
| 19                    | 0       | 247,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 272,0   | 40,3                  | 3,3                 | 44,7  | 17,6                | 34,0                   |
| 20                    | 0       | 248,3   | 0,98    | 1,0                                   | 6696,9   | 287,0   | 39,7                  | 3,3                 | 44,7  | 18,0                | 33,4                   |
| 21                    | 0       | 247,8   | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 302,0   | 37,8                  | 3,7                 | 44,1  | 18,6                | 32,9                   |
| 22                    | 0       | 248,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 317,0   | 36,4                  | 4,0                 | 43,5  | 20,0                | 32,5                   |
| 23                    | 0       | 247,1   | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 332,0   | 35,5                  | 4,1                 | 43,4  | 19,8                | 32,3                   |
| 24                    | 0       | 248,5   | 0,98    | 1,0                                   | 6770,8   | 347,0   | 34,9                  | 4,1                 | 43,2  | 20,3                | 31,9                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| 25 | 0       | 247,3               | 0,98    | 1,0                                   | 6764,1   | 362,0   | 33,8                  | 4,2                 | 42,8  | 21,2                | 31,5                   |
| 26 | 0       | 277,6               | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 377,0   | 69,9                  | 2,0                 | 46,7  | 19,1                | 30,9                   |
| 27 | 0       | 277,8               | 0,98    | 1,0                                   | 6777,5   | 392,0   | 65,8                  | 2,4                 | 46,0  | 20,6                | 29,6                   |
| 28 | 0       | 278,3               | 0,98    | 1,0                                   | 6770,8   | 407,0   | 64,1                  | 2,6                 | 45,3  | 21,4                | 29,4                   |
| 29 | 0       | 277,0               | 0,98    | 1,0                                   | 6750,6   | 422,0   | 62,4                  | 2,7                 | 44,6  | 21,8                | 28,9                   |
| 30 | 0       | 277,1               | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 437,0   | 60,5                  | 3,0                 | 43,9  | 23,1                | 28,8                   |
| 31 | 0       | 277,1               | 0,97    | 1,0                                   | 6757,4   | 452,0   | 56,7                  | 3,4                 | 43,6  | 24,1                | 27,8                   |
| 32 | 0       | 276,8               | 0,98    | 1,0                                   | 6703,6   | 467,0   | 58,8                  | 3,2                 | 44,0  | 23,3                | 27,6                   |
| 33 | 0       | 277,3               | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 482,0   | 57,8                  | 3,2                 | 44,5  | 23,5                | 27,2                   |
| 34 | 0       | 277,3               | 0,98    | 1,0                                   | 6784,2   | 497,0   | 57,2                  | 3,6                 | 44,0  | 23,8                | 26,6                   |
| 35 | 0       | 277,1               | 0,98    | 1,0                                   | 6764,1   | 512,0   | 55,6                  | 3,5                 | 44,1  | 25,2                | 26,5                   |
| 36 | 0       | 276,6               | 0,98    | 1,0                                   | 6757,4   | 527,0   | 54,3                  | 3,6                 | 43,7  | 25,3                | 26,5                   |

**Tabelle 47: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-14-2008 - 09:58:55  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1318   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2 h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-170 °C |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 157  | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 227     | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 242     | 0,1                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  |
| 3                     | 1       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 257     | 0,2                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  |
| 4                     | 1       | 136  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 272     | 0,2                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  |
| 5                     | 1       | 138  | 0,97    | 1,0                                   | 6731   | 287     | 0,2                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  |
| 6                     | 0       | 138  | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 302     | 16,1                  | 0,7                 | 4,1   | 7,4                 | 87,8                   |
| 7                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 317     | 15,0                  | 0,6                 | 3,8   | 8,2                 | 87,3                   |
| 8                     | 0       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 332     | 14,8                  | 0,6                 | 3,6   | 8,7                 | 87,1                   |
| 9                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 347     | 14,7                  | 0,5                 | 3,5   | 9,0                 | 87,0                   |
| 10                    | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6798   | 362     | 15,0                  | 0,5                 | 3,4   | 9,2                 | 86,9                   |
| 11                    | 0       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 377     | 14,9                  | 0,5                 | 3,1   | 9,4                 | 86,9                   |
| 12                    | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 392     | 15,5                  | 0,5                 | 3,1   | 9,4                 | 87,1                   |
| 13                    | 0       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 407     | 15,5                  | 0,5                 | 3,1   | 9,6                 | 86,9                   |
| 14                    | 0       | 137  | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 422     | 15,7                  | 0,4                 | 2,9   | 9,5                 | 87,2                   |
| 15                    | 0       | 167  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 437     | 35,1                  | 0,3                 | 7,5   | 5,5                 | 86,7                   |
| 16                    | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 452     | 34,1                  | 0,3                 | 7,1   | 6,0                 | 86,6                   |
| 17                    | 0       | 167  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 467     | 33,8                  | 0,3                 | 6,9   | 6,2                 | 86,5                   |
| 18                    | 0       | 167  | 0,98    | 1,0                                   | 6811   | 482     | 33,4                  | 0,3                 | 6,7   | 6,5                 | 86,6                   |
| 19                    | 0       | 168  | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 497     | 33,1                  | 0,3                 | 6,5   | 6,7                 | 86,5                   |
| 20                    | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 512     | 33,2                  | 0,3                 | 6,4   | 6,8                 | 86,5                   |
| 21                    | 0       | 166  | 0,97    | 1,0                                   | 6704   | 527     | 33,8                  | 0,3                 | 6,3   | 6,7                 | 86,6                   |
| 22                    | 0       | 167  | 0,97    | 1,0                                   | 6791   | 542     | 33,6                  | 0,3                 | 6,0   | 6,9                 | 86,8                   |
| 23                    | 0       | 167  | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 557     | 33,5                  | 0,3                 | 6,1   | 6,9                 | 86,7                   |
| 24                    | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 572     | 33,1                  | 0,3                 | 5,9   | 7,0                 | 86,8                   |
| 25                    | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 587     | 33,8                  | 0,3                 | 6,0   | 6,9                 | 86,8                   |
| 26                    | 0       | 167  | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 602     | 33,4                  | 0,3                 | 5,8   | 6,9                 | 87,0                   |

**Tabelle 48: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-15-2008 - 08:33:04   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|---------------------|---|---------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1319  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6   |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 200-280 °C |         |                                       |  |         |                       |                     |   |                     |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 196   | 0,93    | 0,3                                   | 6757   | 11      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 26      | 0,3                   | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 73,5                   |
| 3                     | 1       | 197   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 41      | 0,3                   | 0,0                 | 0,0   | 22,8                | 77,2                   |
| 4                     | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 56      | 54,6                  | 0,3                 | 15,5  | 4,9                 | 79,3                   |
| 5                     | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 71      | 51,6                  | 0,3                 | 14,5  | 5,5                 | 79,6                   |
| 6                     | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 86      | 50,6                  | 0,4                 | 14,8  | 5,8                 | 79,0                   |
| 7                     | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 101     | 50,3                  | 0,4                 | 14,6  | 5,9                 | 79,1                   |
| 8                     | 0       | 197   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 116     | 50,2                  | 0,4                 | 14,3  | 6,0                 | 79,3                   |
| 9                     | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 131     | 47,9                  | 0,4                 | 13,3  | 6,5                 | 79,8                   |
| 10                    | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 146     | 49,7                  | 0,4                 | 13,8  | 6,2                 | 79,7                   |
| 11                    | 0       | 198   | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 161     | 49,6                  | 0,4                 | 13,3  | 6,3                 | 80,1                   |
| 12                    | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 176     | 47,3                  | 0,4                 | 13,6  | 6,8                 | 79,1                   |
| 13                    | 0       | 246   | 0,96    | 1,0                                   | 6724   | 191     | 86,5                  | 0,2                 | 34,3  | 4,3                 | 61,1                   |
| 14                    | 0       | 246   | 0,93    | 1,0                                   | 6737   | 206     | 87,4                  | 0,2                 | 33,5  | 4,0                 | 62,2                   |
| 15                    | 0       | 246   | 0,93    | 1,0                                   | 6731   | 221     | 88,2                  | 0,2                 | 35,4  | 3,8                 | 60,4                   |
| 16                    | 0       | 247   | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 236     | 78,9                  | 0,4                 | 35,1  | 6,3                 | 58,2                   |
| 17                    | 0       | 247   | 1,02    | 1,0                                   | 6771   | 251     | 75,9                  | 0,5                 | 34,1  | 7,1                 | 58,2                   |
| 18                    | 0       | 248   | 1,01    | 1,0                                   | 6737   | 266     | 76,9                  | 0,5                 | 34,7  | 6,9                 | 58,0                   |
| 19                    | 0       | 246   | 0,94    | 1,0                                   | 6751   | 281     | 83,7                  | 0,3                 | 35,8  | 5,0                 | 58,8                   |
| 20                    | 0       | 246   | 0,93    | 1,0                                   | 6784   | 296     | 81,2                  | 0,3                 | 31,6  | 5,5                 | 62,4                   |
| 21                    | 0       | 246   | 0,94    | 1,0                                   | 6757   | 311     | 72,4                  | 0,6                 | 30,3  | 7,7                 | 61,2                   |
| 22                    | 0       | 247   | 1,02    | 1,0                                   | 6764   | 326     | 68,2                  | 0,8                 | 31,1  | 9,1                 | 59,0                   |
| 23                    | 0       | 246   | 0,95    | 1,0                                   | 6778   | 341     | 79,3                  | 0,4                 | 34,9  | 6,0                 | 58,6                   |
| 24                    | 0       | 247   | 1,02    | 1,0                                   | 6764   | 356     | 68,0                  | 0,8                 | 30,9  | 9,1                 | 59,1                   |
| 25                    | 0       | 247   | 0,94    | 1,0                                   | 6737   | 371     | 79,9                  | 0,4                 | 32,2  | 5,7                 | 61,6                   |
| 26                    | 0       | 276   | 0,95    | 1,0                                   | 6771   | 386     | 94,4                  | 0,2                 | 41,2  | 5,1                 | 53,2                   |
| 27                    | 0       | 276   | 0,95    | 1,0                                   | 6778   | 401     | 96,6                  | 0,1                 | 42,5  | 4,1                 | 53,0                   |
| 28                    | 0       | 276   | 1,01    | 1,0                                   | 6757   | 416     | 92,6                  | 0,3                 | 38,2  | 6,5                 | 54,8                   |
| 29                    | 0       | 276   | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 431     | 94,7                  | 0,2                 | 39,9  | 5,3                 | 54,4                   |
| 30                    | 0       | 275   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 446     | 93,0                  | 0,2                 | 39,2  | 6,0                 | 54,3                   |
| 31                    | 0       | 276   | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 461     | 94,8                  | 0,2                 | 40,5  | 5,2                 | 53,8                   |
| 32                    | 0       | 276   | 0,97    | 1,0                                   | 6791   | 476     | 95,5                  | 0,1                 | 41,8  | 4,7                 | 53,0                   |
| 33                    | 0       | 277   | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 491     | 94,4                  | 0,2                 | 41,3  | 5,3                 | 52,9                   |
| 34                    | 0       | 276   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 506     | 94,0                  | 0,2                 | 41,0  | 5,6                 | 52,9                   |
| 35                    | 0       | 276   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 521     | 93,6                  | 0,2                 | 40,8  | 5,7                 | 53,0                   |

**HYDRIERUNG VON PROPIONALDEHYD****Tabelle 49: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-05-2008 - 11:37:26  |         |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1338   |         |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                        |
| Katalysator           |         | 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100-P T110 C500 R325   |         |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                        |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-280 °C |         |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>Dimer</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 139  | 1,09    | 1,0                                   | 6717                                  | 46      | 0,0                 | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 138  | 0,98    | 0,8                                   | 6791                                  | 61      | 21,2                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 3                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6764                                  | 76      | 17,5                | 0,0                 | 0,0                   | 18,8                   | 81,2                   |
| 4                     | 0       | 138  | 0,97    | 1,0                                   | 6757                                  | 91      | 18,3                | 0,0                 | 0,0                   | 11,3                   | 88,7                   |
| 5                     | 0       | 139  | 0,98    | 1,0                                   | 6757                                  | 106     | 16,3                | 0,0                 | 0,0                   | 10,2                   | 89,8                   |
| 6                     | 1       | 138  | 0,97    | 1,0                                   | 6744                                  | 121     | 17,4                | 0,0                 | 0,0                   | 0,6                    | 99,4                   |
| 7                     | 1       | 139  | 0,97    | 0,7                                   | 6764                                  | 136     | 17,0                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 8                     | 1       | 139  | 0,98    | 0,5                                   | 6717                                  | 151     | 22,5                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 9                     | 1       | 138  | 0,98    | 0,6                                   | 6630                                  | 166     | 24,3                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 10                    | 1       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 181     | 18,9                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 11                    | 1       | 168  | 1,00    | 1,0                                   | 6784                                  | 196     | 22,4                | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                    | 100,0                  |
| 12                    | 1       | 168  | 0,97    | 1,0                                   | 6771                                  | 211     | 40,3                | 0,0                 | 0,0                   | 0,9                    | 99,1                   |
| 13                    | 0       | 169  | 0,95    | 1,0                                   | 6757                                  | 226     | 41,2                | 0,0                 | 0,0                   | 12,2                   | 87,8                   |
| 14                    | 0       | 168  | 1,01    | 1,0                                   | 6757                                  | 241     | 32,1                | 0,0                 | 0,0                   | 15,9                   | 84,1                   |
| 15                    | 0       | 169  | 0,96    | 1,0                                   | 6784                                  | 256     | 45,6                | 0,0                 | 0,0                   | 6,1                    | 93,9                   |
| 16                    | 0       | 169  | 1,01    | 1,0                                   | 6784                                  | 271     | 33,2                | 0,0                 | 0,0                   | 12,1                   | 87,9                   |
| 17                    | 0       | 169  | 0,96    | 1,0                                   | 6791                                  | 286     | 47,0                | 0,0                 | 0,0                   | 7,2                    | 92,8                   |
| 18                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6744                                  | 301     | 50,0                | 0,0                 | 0,0                   | 22,6                   | 77,4                   |
| 19                    | 0       | 200  | 0,97    | 1,0                                   | 6731                                  | 316     | 50,6                | 0,0                 | 0,0                   | 20,2                   | 79,8                   |
| 20                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6778                                  | 331     | 49,2                | 0,0                 | 0,0                   | 24,3                   | 75,7                   |
| 21                    | 0       | 199  | 1,00    | 1,0                                   | 6757                                  | 346     | 43,7                | 0,0                 | 0,0                   | 26,9                   | 73,1                   |
| 22                    | 0       | 199  | 0,97    | 1,0                                   | 6731                                  | 361     | 42,2                | 0,0                 | 0,0                   | 27,0                   | 73,0                   |
| 23                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6731                                  | 376     | 64,8                | 0,0                 | 0,0                   | 63,7                   | 36,3                   |
| 24                    | 0       | 248  | 1,00    | 1,0                                   | 6784                                  | 391     | 63,4                | 0,0                 | 0,0                   | 70,8                   | 29,2                   |
| 25                    | 0       | 250  | 0,96    | 1,0                                   | 6757                                  | 406     | 62,7                | 0,0                 | 0,0                   | 67,3                   | 32,7                   |
| 26                    | 0       | 250  | 1,00    | 1,0                                   | 6804                                  | 421     | 62,5                | 0,0                 | 0,0                   | 61,6                   | 38,4                   |
| 27                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6744                                  | 436     | 61,5                | 0,0                 | 0,0                   | 65,2                   | 34,8                   |
| 28                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6764                                  | 451     | 73,6                | 0,0                 | 0,0                   | 92,0                   | 8,0                    |
| 29                    | 0       | 278  | 1,00    | 1,0                                   | 6751                                  | 466     | 67,6                | 0,0                 | 0,0                   | 87,2                   | 12,8                   |
| 30                    | 0       | 280  | 0,96    | 1,0                                   | 6744                                  | 481     | 64,5                | 0,0                 | 0,0                   | 83,5                   | 16,5                   |
| 31                    | 0       | 278  | 0,98    | 1,0                                   | 6798                                  | 496     | 70,5                | 0,0                 | 0,0                   | 90,6                   | 9,4                    |



**Tabelle 50: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60-P T110 C500 R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-25-2008 - 09:34:13  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---------------------|---|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1335   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-280 °C |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 135  | 0,98    | 0,0                                   | 6737   | 3       | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 18      | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 33      | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 48      | 1,3                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 63      | 1,4                 | 0,0                 | 0,0   | 93,2                   | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 138  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 78      | 1,3                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 137  | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 93      | 1,3                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 8                     | 0       | 138  | 0,96    | 1,0                                   | 6737   | 108     | 1,3                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 9                     | 0       | 168  | 1,01    | 1,0                                   | 6771   | 123     | 3,6                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 10                    | 0       | 168  | 1,04    | 1,0                                   | 6724   | 138     | 2,9                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 11                    | 0       | 168  | 1,02    | 1,0                                   | 6784   | 153     | 3,7                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 12                    | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 168     | 5,3                 | 0,0                 | 0,0   | 98,5                   | 1,5                   |
| 13                    | 0       | 198  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 183     | 16,1                | 0,0                 | 0,5   | 98,5                   | 1,0                   |
| 14                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 198     | 14,1                | 0,0                 | 0,0   | 99,0                   | 1,0                   |
| 15                    | 0       | 198  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 213     | 14,2                | 0,0                 | 0,0   | 99,0                   | 1,0                   |
| 16                    | 0       | 198  | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 228     | 13,1                | 0,0                 | 0,0   | 99,1                   | 0,9                   |
| 17                    | 0       | 199  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 243     | 15,3                | 0,0                 | 0,0   | 99,1                   | 0,9                   |
| 18                    | 0       | 199  | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 258     | 15,7                | 0,0                 | 0,0   | 99,0                   | 1,0                   |
| 19                    | 0       | 247  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 273     | 55,9                | 0,0                 | 4,9   | 94,9                   | 0,0                   |
| 20                    | 0       | 247  | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 288     | 56,1                | 0,0                 | 4,7   | 95,3                   | 0,0                   |
| 21                    | 0       | 247  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 303     | 56,1                | 0,0                 | 4,6   | 95,1                   | 0,0                   |
| 22                    | 0       | 246  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 318     | 55,8                | 0,0                 | 4,4   | 95,3                   | 0,0                   |
| 23                    | 0       | 247  | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 333     | 55,9                | 0,0                 | 4,4   | 95,5                   | 0,0                   |
| 24                    | 0       | 275  | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 348     | 72,0                | 0,0                 | 19,8  | 80,0                   | 0,0                   |
| 25                    | 0       | 275  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 363     | 70,2                | 0,0                 | 21,9  | 78,0                   | 0,0                   |
| 26                    | 0       | 276  | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 378     | 73,3                | 0,0                 | 22,7  | 77,2                   | 0,0                   |
| 27                    | 0       | 274  | 0,97    | 1,0                                   | 6791   | 393     | 78,9                | 0,0                 | 22,3  | 77,7                   | 0,0                   |
| 28                    | 0       | 275  | 1,00    | 1,0                                   | 6764   | 408     | 72,3                | 0,0                 | 21,4  | 78,4                   | 0,0                   |

**Tabelle 51: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20 Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-16-2008 - 09:09:03  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---------------------|---|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1331   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysator           |         | 20 Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140 °C |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 0       | 322  | 0,96    | 1                                     | 6757   | 166     | 0                   | 0                   | 0   | 0                      | 0                     |
| 2                     | 0       | 323  | 0,97    | 1                                     | 6751   | 181     | 92,2                | 0                   | 65  | 34,7                   | 0                     |
| 3                     | 1       | 322  | 0,97    | 1                                     | 6751   | 196     | 5,7                 | 0                   | 53,8  | 43,9                   | 2,4                   |
| 4                     | 1       | 249  | 1       | 1                                     | 6757   | 211     | 0,6                 | 0                   | 26,7  | 49,9                   | 23,4                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C] | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t<br>[min] | U <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
|----|---------|------------------------|------------|--|---|------------|------------------------|------------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| 5  | 1       | 249                    | 0,97       | 1  | 6784  | 226        | 0,4                    | 0                      | 36,6   | 28,9                      | 34,5                     |
| 6  | 1       | 249                    | 0,98       | 1  | 6751  | 241        | 0,3                    | 0                      | 49,5   | 0                         | 50,5                     |
| 7  | 1       | 250                    | 0,98       | 1  | 6731  | 256        | 0,3                    | 0                      | 49,8   | 0                         | 50,2                     |
| 8  | 0       | 182                    | 0,97       | 1  | 6731  | 271        | 14,4                   | 0                      | 0  | 98,3                      | 1,7                      |
| 9  | 0       | 178                    | 0,98       | 1  | 6804  | 286        | 11,1                   | 0                      | 0  | 98,2                      | 1,8                      |
| 10 | 0       | 177                    | 0,98       | 0,1                                      | 6771  | 301        | 27                     | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 11 | 0       | 176                    | 1,07       | 1  | 6791  | 316        | 41,8                   | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 12 | 0       | 177                    | 0,98       | 1  | 6717  | 331        | 58,4                   | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 13 | 0       | 178                    | 0,98       | 1  | 6751  | 346        | 11,4                   | 0                      | 0  | 98,8                      | 1,2                      |
| 14 | 0       | 155                    | 0,97       | 1  | 6784  | 361        | 6,4                    | 0                      | 0  | 98,5                      | 1,5                      |
| 15 | 0       | 140                    | 0,92       | 1  | 6771  | 376        | 2,8                    | 0                      | 0  | 96,4                      | 3,6                      |
| 16 | 0       | 138                    | 0,96       | 1  | 6751  | 391        | 1,8                    | 0                      | 0  | 94                        | 6                        |
| 17 | 0       | 138                    | 1,02       | 1  | 6791  | 406        | 2                      | 0                      | 0  | 95,8                      | 4,2                      |
| 18 | 0       | 138                    | 0,96       | 1  | 6731  | 421        | 2,5                    | 0                      | 0  | 96,8                      | 3,2                      |
| 19 | 0       | 138                    | 0,95       | 1  | 6791  | 436        | 2,5                    | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 20 | 0       | 138                    | 0,98       | 1  | 6751  | 451        | 1,8                    | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 21 | 0       | 138                    | 1,01       | 1  | 6771  | 466        | 1,9                    | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 22 | 0       | 138                    | 0,98       | 1  | 6751  | 481        | 2,1                    | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |
| 23 | 0       | 138                    | 0,94       | 1  | 6791  | 496        | 2,5                    | 0                      | 0  | 100                       | 0                        |

**Tabelle 52: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-17-2008 - 09:11:10  |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |
|-----------------------|---------|--|------------|--|---|------------|------------------------|------------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1332   |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-P T110 C500 R325   |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-280 °C |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]   | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t<br>[min] | U <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AyOH</sub><br>[%] |
| 1                     | 1       | 137  | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 29         | 0,0                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      |
| 2                     | 1       | 137  | 0,98       | 1,0                                      | 6737  | 44         | 0,0                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      |
| 3                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6744  | 59         | 0,0                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      |
| 4                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 74         | 0,0                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      |
| 5                     | 0       | 138  | 0,95       | 1,0                                      | 6717  | 89         | 2,1                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 6                     | 0       | 138  | 1,02       | 1,0                                      | 6757  | 104        | 1,7                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 7                     | 0       | 137  | 0,97       | 1,0                                      | 6757  | 119        | 1,9                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 8                     | 0       | 138  | 0,97       | 1,0                                      | 6771  | 134        | 1,9                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 9                     | 0       | 138  | 1,00       | 1,0                                      | 6731  | 149        | 1,8                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 10                    | 0       | 137  | 0,94       | 1,0                                      | 6751  | 164        | 2,2                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 11                    | 0       | 169  | 1,02       | 1,0                                      | 6744  | 179        | 6,3                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 12                    | 0       | 168  | 0,94       | 1,0                                      | 6764  | 194        | 4,9                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 13                    | 0       | 168  | 0,93       | 1,0                                      | 6757  | 209        | 4,1                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 14                    | 0       | 168  | 0,88       | 1,0                                      | 6784  | 224        | 4,8                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 15                    | 0       | 168  | 0,90       | 1,0                                      | 6704  | 239        | 9,6                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 16                    | 0       | 168  | 1,06       | 1,0                                      | 6757  | 254        | 7,0                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 17                    | 0       | 168  | 1,07       | 1,0                                      | 6771  | 269        | 4,7                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 18                    | 0       | 169  | 0,97       | 1,0                                      | 6737  | 284        | 5,6                    | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 19                    | 0       | 199  | 1,00       | 1,0                                      | 6751  | 299        | 16,8                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 20                    | 0       | 198  | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 314        | 20,1                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C] | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t<br>[min] | U <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AYOH</sub><br>[%] |
|----|---------|------------------------|------------|--|---|------------|------------------------|------------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| 21 | 0       | 198                    | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 329        | 19,3                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 22 | 0       | 199                    | 1,00       | 1,0                                      | 6764  | 344        | 19,1                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 23 | 0       | 199                    | 0,98       | 1,0                                      | 6791  | 359        | 19,8                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 24 | 0       | 199                    | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 374        | 20,8                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 25 | 0       | 198                    | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 389        | 20,2                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 26 | 0       | 250                    | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 404        | 77,4                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 27 | 0       | 248                    | 0,98       | -0,1                                     | 6751  | 419        | 82,8                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 28 | 0       | 250                    | 0,97       | -0,1                                     | 6764  | 434        | 88,7                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 29 | 0       | 248                    | 0,97       | 1,0                                      | 6751  | 449        | 90,6                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 30 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6778  | 464        | 87,3                   | 0,0                    | 0,0  | 100,0                     | 0,0                      |
| 31 | 0       | 250                    | 1,00       | 1,0                                      | 6757  | 479        | 85,2                   | 0,0                    | 18,1   | 81,9                      | 0,0                      |
| 32 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6798  | 494        | 93,3                   | 0,0                    | 18,0   | 82,0                      | 0,0                      |
| 33 | 0       | 249                    | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 509        | 87,0                   | 0,0                    | 7,9  | 92,1                      | 0,0                      |
| 34 | 0       | 249                    | 0,97       | 1,0                                      | 6757  | 524        | 87,9                   | 0,0                    | 16,0   | 84,0                      | 0,0                      |
| 35 | 0       | 248                    | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 539        | 78,9                   | 0,0                    | 2,6  | 97,4                      | 0,0                      |
| 36 | 0       | 248                    | 0,97       | 1,0                                      | 6771  | 554        | 77,9                   | 0,0                    | 2,4  | 97,6                      | 0,0                      |
| 37 | 0       | 250                    | 0,98       | 1,0                                      | 6717  | 569        | 76,2                   | 0,0                    | 2,3  | 97,7                      | 0,0                      |
| 38 | 0       | 250                    | 0,97       | 1,0                                      | 6771  | 584        | 77,1                   | 0,0                    | 2,2  | 97,8                      | 0,0                      |
| 39 | 0       | 250                    | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 599        | 78,3                   | 0,0                    | 1,8  | 98,2                      | 0,0                      |
| 40 | 0       | 279                    | 0,97       | 1,0                                      | 6764  | 614        | 86,5                   | 0,0                    | 12,9   | 87,0                      | 0,0                      |
| 41 | 0       | 279                    | 0,98       | 1,0                                      | 6724  | 629        | 87,7                   | 0,0                    | 10,4   | 89,5                      | 0,0                      |
| 42 | 0       | 279                    | 0,97       | 1,0                                      | 6704  | 644        | 88,7                   | 0,0                    | 10,6   | 89,2                      | 0,0                      |
| 43 | 0       | 278                    | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 659        | 87,8                   | 0,0                    | 10,3   | 89,6                      | 0,0                      |
| 44 | 0       | 279                    | 0,97       | 1,0                                      | 6744  | 674        | 86,8                   | 0,0                    | 12,3   | 87,5                      | 0,0                      |
| 45 | 0       | 279                    | 0,97       | 1,0                                      | 6778  | 689        | 88,7                   | 0,0                    | 10,4   | 89,4                      | 0,0                      |
| 46 | 0       | 278                    | 0,98       | 1,0                                      | 6757  | 704        | 85,5                   | 0,0                    | 11,5   | 88,2                      | 0,0                      |

**Tabelle 53: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-11-2008 - 16:15:24  |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |                           |
|-----------------------|---------|--|------------|--|---|------------|------------------------|------------------------|--|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1341   |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |                           |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325   |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |                           |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8  |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |                           |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 140-170 °C |            |  |   |            |                        |                        |  |                           |                          |                           |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub><br>[°C]   | p<br>[MPa] | V <sub>AC</sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub><br>[ml h <sup>-1</sup> ] | t<br>[min] | U <sub>PA</sub><br>[%] | S <sub>AC</sub><br>[%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub><br>[%] | S <sub>n-PrO</sub><br>[%] | S <sub>AYOH</sub><br>[%] | S <sub>Dimer</sub><br>[%] |
| 1                     | 1       | 139  | 0,98       | 0,0                                      | 6731  | 14         | 0,0                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      | 0,0                       |
| 2                     | 0       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6744  | 29         | 3,1                    | 0,0                    | 0,0  | 4,5                       | 0,0                      | 95,5                      |
| 3                     | 0       | 139  | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 44         | 3,1                    | 0,0                    | 0,0  | 0,0                       | 0,0                      | 100,0                     |
| 4                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 59         | 17,6                   | 0,0                    | 0,0  | 66,0                      | 0,0                      | 34,0                      |
| 5                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6744  | 74         | 12,7                   | 0,0                    | 0,0  | 35,5                      | 0,0                      | 64,5                      |
| 6                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 89         | 10,2                   | 0,0                    | 0,0  | 28,9                      | 1,8                      | 69,3                      |
| 7                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6784  | 104        | 11,5                   | 0,0                    | 0,0  | 22,0                      | 0,0                      | 78,0                      |
| 8                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6751  | 119        | 12,9                   | 0,0                    | 0,0  | 18,5                      | 0,0                      | 81,5                      |
| 9                     | 1       | 138  | 0,98       | 1,0                                      | 6798  | 134        | 13,7                   | 0,0                    | 0,0  | 16,9                      | 0,0                      | 83,1                      |
| 10                    | 1       | 169  | 0,98       | 1,0                                      | 6771  | 149        | 15,2                   | 0,0                    | 0,0  | 68,1                      | 0,0                      | 31,9                      |
| 11                    | 1       | 170  | 0,98       | 1,0                                      | 6764  | 164        | 16,4                   | 0,0                    | 0,0  | 56,9                      | 0,0                      | 43,1                      |
| 12                    | 1       | 168  | 0,98       | 1,0                                      | 6778  | 179        | 15,1                   | 0,0                    | 0,0  | 66,6                      | 0,0                      | 33,4                      |

**Tabelle 54: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 20Ag/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-00-P R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-12-2008 - 10:23:07  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |                        |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---------------------|---|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1342   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |                        |
| Katalysator           |         | 20Ag/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -00-P T110 C500 R325   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |                        |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |                        |
| Bemerkungen           |         | Reduktion 325 °C 2h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit Propionaldehyd = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 170-280 °C |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |                        |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>Dimer</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 168  | 0,97    | 1,0                                   | 6771   | 2       | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   | 0,0                    |
| 2                     | 1       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6811   | 17      | 3,0                 | 0,0                 | 0,0   | 7,7                    | 0,0                   | 92,3                   |
| 3                     | 1       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6710   | 32      | 4,2                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   | 100,0                  |
| 4                     | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 47      | 14,0                | 0,0                 | 0,0   | 78,2                   | 0,0                   | 21,8                   |
| 5                     | 0       | 169  | 0,95    | 1,0                                   | 6737   | 62      | 18,5                | 0,0                 | 0,0   | 32,9                   | 0,0                   | 67,1                   |
| 6                     | 0       | 170  | 1,00    | 1,0                                   | 6737   | 77      | 21,3                | 0,0                 | 0,0   | 28,0                   | 0,0                   | 72,0                   |
| 7                     | 0       | 169  | 1,00    | 1,0                                   | 6818   | 92      | 24,0                | 0,0                 | 0,0   | 20,2                   | 0,0                   | 79,8                   |
| 8                     | 0       | 170  | 1,00    | 1,0                                   | 6737   | 107     | 16,9                | 0,0                 | 0,0   | 37,6                   | 0,0                   | 62,4                   |
| 9                     | 0       | 168  | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 122     | 16,9                | 0,0                 | 0,0   | 50,8                   | 0,0                   | 49,2                   |
| 10                    | 0       | 169  | 1,00    | 1,0                                   | 6731   | 137     | 20,2                | 0,0                 | 0,0   | 32,8                   | 0,0                   | 67,2                   |
| 11                    | 0       | 169  | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 152     | 22,9                | 0,0                 | 0,0   | 22,8                   | 0,0                   | 77,2                   |
| 12                    | 0       | 168  | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 167     | 13,7                | 0,0                 | 0,0   | 45,4                   | 0,0                   | 54,6                   |
| 13                    | 0       | 169  | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 182     | 22,8                | 0,0                 | 0,0   | 20,8                   | 0,0                   | 79,2                   |
| 14                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 197     | 27,6                | 0,0                 | 0,0   | 88,4                   | 0,0                   | 11,6                   |
| 15                    | 0       | 199  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 212     | 25,6                | 0,0                 | 0,0   | 85,4                   | 0,0                   | 14,6                   |
| 16                    | 0       | 198  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 227     | 28,9                | 0,0                 | 0,0   | 77,2                   | 0,0                   | 22,8                   |
| 17                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 242     | 26,7                | 0,0                 | 0,0   | 92,9                   | 0,0                   | 7,1                    |
| 18                    | 0       | 200  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 257     | 29,2                | 0,0                 | 0,0   | 93,0                   | 0,0                   | 7,0                    |
| 19                    | 0       | 199  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 272     | 22,4                | 0,0                 | 0,0   | 79,9                   | 0,0                   | 20,1                   |
| 20                    | 0       | 199  | 0,97    | 1,0                                   | 6798   | 287     | 31,5                | 0,0                 | 0,0   | 95,5                   | 0,0                   | 4,5                    |
| 21                    | 0       | 199  | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 302     | 24,2                | 0,0                 | 0,0   | 82,1                   | 0,0                   | 17,9                   |
| 22                    | 0       | 199  | 0,96    | 1,0                                   | 6744   | 317     | 24,2                | 0,0                 | 0,0   | 88,5                   | 0,0                   | 11,5                   |
| 23                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6697   | 332     | 74,1                | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   | 0,0                    |
| 24                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 347     | 68,3                | 0,0                 | 0,0   | 99,2                   | 0,8                   | 0,0                    |
| 25                    | 0       | 248  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 362     | 69,3                | 0,0                 | 0,0   | 99,1                   | 0,9                   | 0,0                    |
| 26                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 377     | 67,3                | 0,0                 | 0,0   | 99,1                   | 0,9                   | 0,0                    |
| 27                    | 0       | 249  | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 392     | 65,1                | 0,0                 | 0,4   | 98,7                   | 1,0                   | 0,0                    |
| 28                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6798   | 407     | 64,8                | 0,0                 | 0,3   | 98,8                   | 0,9                   | 0,0                    |
| 29                    | 0       | 249  | 1,00    | 1,0                                   | 6778   | 422     | 60,2                | 0,0                 | 0,3   | 98,6                   | 1,2                   | 0,0                    |
| 30                    | 0       | 250  | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 437     | 58,3                | 0,0                 | 0,3   | 98,7                   | 1,0                   | 0,0                    |
| 31                    | 0       | 249  | 1,00    | 1,0                                   | 6744   | 452     | 59,8                | 0,0                 | 0,3   | 98,7                   | 1,0                   | 0,0                    |
| 32                    | 0       | 248  | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 467     | 67,0                | 0,0                 | 0,4   | 98,7                   | 0,9                   | 0,0                    |
| 33                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 482     | 78,6                | 0,0                 | 2,1   | 97,3                   | 0,6                   | 0,0                    |
| 34                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6778   | 497     | 72,7                | 0,0                 | 2,0   | 96,9                   | 0,8                   | 0,0                    |
| 35                    | 0       | 279  | 1,00    | 1,0                                   | 6710   | 512     | 76,5                | 0,0                 | 2,0   | 97,4                   | 0,6                   | 0,0                    |
| 36                    | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 527     | 79,5                | 0,0                 | 2,4   | 97,2                   | 0,4                   | 0,0                    |
| 37                    | 0       | 279  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 542     | 69,0                | 0,0                 | 1,7   | 97,6                   | 0,7                   | 0,0                    |
| 38                    | 0       | 278  | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 557     | 70,0                | 0,0                 | 2,0   | 97,4                   | 0,6                   | 0,0                    |
| 39                    | 0       | 279  | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 572     | 77,0                | 0,0                 | 2,4   | 97,0                   | 0,5                   | 0,0                    |
| 40                    | 0       | 279  | 1,00    | 1,0                                   | 6798   | 587     | 77,3                | 0,0                 | 2,3   | 97,1                   | 0,5                   | 0,0                    |
| 41                    | 0       | 279  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 602     | 73,4                | 0,0                 | 1,8   | 97,6                   | 0,6                   | 0,0                    |
| 42                    | 0       | 278  | 0,96    | 1,0                                   | 6778   | 617     | 75,5                | 0,0                 | 2,4   | 97,1                   | 0,6                   | 0,0                    |
| 43                    | 0       | 279  | 0,95    | 1,0                                   | 6757   | 632     | 76,6                | 0,0                 | 2,7   | 96,9                   | 0,4                   | 0,0                    |
| 44                    | 0       | 279  | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 647     | 63,2                | 0,0                 | 1,6   | 97,5                   | 0,9                   | 0,0                    |

### 7.5 Datensätze der 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisdatsätze der Untersuchungen der verschiedenen Proben von 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325, die in der MR-3 Apparatur durchgeführt wurden, in der angegebenen Reihenfolge aufgeführt.

#### Hydrierung von Acrolein:

| Katalysator                             | Versuchsnummer | Einwaage | Seite   |
|---|----------------|----------|---------|
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325           | V1011, V1014   | 230,6 mg | 134     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1057          | 230,6 mg | 135     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R250 | V1056          | 230,5 mg | 135     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R325 | V1042, V1043   | 230,6 mg | 136     |
| 5 Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250     | V1060, V1061   | 230,6 mg | 137     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1096          | 150,3 mg | 138     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1097          | 115,1 mg | 138     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1113          | 77,0 mg  | 139     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1115          | 77,0 mg  | 140     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250      | V1127, V1129   | 150,2 mg | 141-142 |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325           | V1058, V1059   | 230,6 mg | 142-143 |

#### Hydrierung von Allylalkohol:

| Katalysator                        | Versuchsnummer | Einwaage | Seite   |
|------------------------------------|----------------|----------|---------|
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325      | V1314          | 230,6 mg | 144     |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 | V1349, V1350   | 230,7 mg | 145-145 |

#### Hydrierung von Propionaldehyd:

| Katalysator                        | Versuchsnummer | Einwaage | Seite |
|------------------------------------|----------------|----------|-------|
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325      | V1343, V1344   | 230,6 mg | 146   |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 | V1345          | 230,5 mg | 147   |

#### Kinetischen Messungen:

| Katalysator                        | Versuchsnummer | Einwaage | Seite |
|------------------------------------|----------------|----------|-------|
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 | V1124          | 30,3 mg  | 148   |
| 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 | V1125          | 30,3 mg  | 149   |

**HYDRIERUNG VON ACROLEIN****Tabelle 55: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

| Datum - Startzeit     |         |                     | 11-21-2005 - 08:37:49   |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|---|---------------------------------------|--|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         |                     | 1011  |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325                                   |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 230,6   |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     | Red. 325 °C_1h/ 6754 ml h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> / 10 bar |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]   | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-Pro</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 254                 | 0,84  | 0,96                                  | 6461   | 169     | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 253                 | 0,98  | 0,99                                  | 6517   | 184     | 1,0                 | 83,5                  | 16,5                | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 253                 | 0,98  | 0,99                                  | 6503   | 199     | 1,0                 | 84,4                  | 15,6                | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 253                 | 0,98  | 0,99                                  | 6454   | 214     | 1,0                 | 84,6                  | 15,5                | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 252                 | 0,97  | 0,99                                  | 6515   | 229     | 1,0                 | 84,6                  | 15,4                | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 254                 | 1,01  | 0,99                                  | 6436   | 244     | 1,0                 | 84,2                  | 15,8                | 0,0                    | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 253                 | 0,95  | 0,98                                  | 6508   | 259     | 98,8                | 0,7                   | 37,5                | 19,0                   | 42,9                  |
| 8                     | 0       | 251                 | 1,00  | 0,99                                  | 6483   | 274     | 89,8                | 0,3                   | 47,7                | 8,6                    | 43,5                  |
| 9                     | 0       | 251                 | 0,97  | 0,99                                  | 6470   | 289     | 85,2                | 0,3                   | 50,2                | 6,2                    | 43,3                  |
| 10                    | 0       | 251                 | 1,01  | 0,99                                  | 6458   | 304     | 74,8                | 0,2                   | 51,7                | 4,6                    | 43,5                  |
| 11                    | 0       | 250                 | 0,97  | 1,00                                  | 6510   | 319     | 73,3                | 0,2                   | 52,3                | 4,0                    | 43,6                  |
| 12                    | 0       | 251                 | 0,96  | 0,97                                  | 6497   | 334     | 68,4                | 0,2                   | 52,6                | 3,5                    | 43,7                  |
| 13                    | 0       | 251                 | 0,98  | 0,99                                  | 6523   | 349     | 63,5                | 0,2                   | 53,1                | 2,9                    | 43,8                  |
| 14                    | 0       | 251                 | 0,98  | 0,99                                  | 6510   | 364     | 57,8                | 0,1                   | 53,8                | 2,5                    | 43,6                  |
| 15                    | 0       | 251                 | 0,96  | 0,98                                  | 6521   | 379     | 73,6                | 0,2                   | 53,0                | 3,9                    | 43,0                  |
| 16                    | 0       | 251                 | 0,97  | 0,99                                  | 6490   | 394     | 55,0                | 0,1                   | 54,2                | 2,2                    | 43,5                  |
| 17                    | 0       | 251                 | 0,97  | 0,99                                  | 6537   | 409     | 54,0                | 0,1                   | 54,5                | 2,1                    | 43,2                  |
| 18                    | 0       | 250                 | 0,96  | 0,94                                  | 6503   | 424     | 53,6                | 0,1                   | 54,9                | 2,1                    | 42,9                  |
| 19                    | 0       | 251                 | 0,97  | 0,99                                  | 6474   | 439     | 46,7                | 0,1                   | 54,9                | 1,8                    | 43,3                  |
| 20                    | 0       | 251                 | 0,96  | 0,99                                  | 6476   | 454     | 52,0                | 0,1                   | 54,7                | 2,0                    | 43,2                  |
| 21                    | 0       | 252                 | 0,96  | 0,99                                  | 6497   | 469     | 50,3                | 0,1                   | 54,5                | 1,9                    | 43,5                  |
| 22                    | 0       | 250                 | 0,97  | 0,99                                  | 6505   | 484     | 36,9                | 0,1                   | 55,0                | 1,3                    | 43,6                  |
| 23                    | 0       | 251                 | 1,01  | 0,99                                  | 6488   | 499     | 37,1                | 0,1                   | 55,5                | 1,2                    | 43,2                  |

**Tabelle 56: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-30-2005 – 10:05:08  |         |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |  |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|--|
| Versuchsnummer        |         | 1014   |         |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |  |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325  |         |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |  |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |  |
| Bemerkungen           |         | Red. 325°C 1h/ 6754 ml h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> / 1 MPa // Fortsetzung V1011 |         |                                       |  |         |                     |                       |                     |                        |                       |  |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |  |
| 1                     | 1       | 250  | 0,66    | 2,28                                  | 6501   | 179     | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 2                     | 1       | 251  | 1,00    | 0,99                                  | 6452   | 194     | 93,2                | 0,0                   | 21,3                | 12,6                   | 66,1                  |  |
| 3                     | 1       | 251  | 0,97    | 0,99                                  | 6557   | 209     | 25,7                | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                    | 100,0                 |  |
| 4                     | 1       | 251  | 1,00    | 0,99                                  | 6510   | 224     | 0,1                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 5                     | 1       | 250  | 1,00    | 0,99                                  | 6488   | 239     | 0,1                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 6                     | 1       | 251  | 0,98    | 0,99                                  | 6503   | 254     | 0,1                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 7                     | 1       | 250  | 0,97    | 0,99                                  | 6497   | 269     | 0,1                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |  |
| 8                     | 0       | 251  | 1,00    | 0,99                                  | 6524   | 284     | 55,1                | 0,1                   | 54,8                | 2,0                    | 43,0                  |  |
| 9                     | 0       | 250  | 0,98    | 0,99                                  | 6490   | 299     | 57,1                | 0,1                   | 54,7                | 2,1                    | 43,1                  |  |
| 10                    | 0       | 252  | 0,98    | 0,99                                  | 6503   | 314     | 54,9                | 0,1                   | 55,0                | 1,9                    | 43,0                  |  |
| 11                    | 0       | 250  | 0,98    | 0,99                                  | 6497   | 329     | 53,0                | 0,1                   | 55,3                | 1,7                    | 42,9                  |  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 12 | 0       | 251                 | 0,98    | 0,99                                  | 6494   | 344     | 54,2                | 0,1   | 55,3                | 1,8                    | 42,8                  |

**Tabelle 57: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 03-02-2006 - 10:00:52  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1057   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249  | 0,96    | 0,99                                  | 6724   | 38      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 246  | 1,00    | 0,99                                  | 6784   | 53      | 0,1                 | 0,0   | 81,8                | 18,2                   | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 248  | 1,00    | 0,99                                  | 6757   | 68      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250  | 1,00    | 0,93                                  | 6757   | 83      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 250  | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 98      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 246  | 0,98    | 0,99                                  | 6751   | 113     | 98,4                | 4,4   | 20,7                | 44,7                   | 30,3                  |
| 7                     | 0       | 248  | 0,98    | 0,82                                  | 6791   | 128     | 97,9                | 3,7   | 21,8                | 43,4                   | 31,1                  |
| 8                     | 0       | 250  | 0,98    | 0,78                                  | 6771   | 143     | 96,7                | 3,2   | 23,5                | 41,0                   | 32,2                  |
| 9                     | 0       | 248  | 0,97    | 0,72                                  | 6751   | 158     | 95,9                | 2,9   | 24,5                | 39,2                   | 33,3                  |
| 10                    | 0       | 246  | 1,00    | 0,68                                  | 6757   | 173     | 96,3                | 3,0   | 23,9                | 40,8                   | 32,4                  |
| 11                    | 0       | 249  | 0,98    | 0,61                                  | 6757   | 188     | 94,8                | 2,6   | 25,6                | 38,4                   | 33,4                  |
| 12                    | 0       | 249  | 1,01    | 0,98                                  | 6757   | 203     | 94,3                | 2,6   | 25,8                | 38,4                   | 33,2                  |
| 13                    | 0       | 247  | 1,00    | 0,99                                  | 6757   | 218     | 93,1                | 2,6   | 27,6                | 36,2                   | 33,6                  |
| 14                    | 0       | 246  | 0,95    | 0,99                                  | 6737   | 233     | 91,6                | 2,5   | 28,8                | 34,1                   | 34,6                  |
| 15                    | 0       | 249  | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 248     | 88,9                | 2,2   | 31,0                | 31,5                   | 35,3                  |
| 16                    | 0       | 249  | 1,00    | 0,99                                  | 6757   | 263     | 88,9                | 2,2   | 31,0                | 31,7                   | 35,1                  |
| 17                    | 0       | 247  | 1,00    | 0,98                                  | 6751   | 278     | 90,1                | 2,3   | 30,6                | 32,5                   | 34,7                  |
| 18                    | 0       | 248  | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 293     | 86,7                | 2,0   | 32,8                | 29,4                   | 35,8                  |

**Tabelle 58: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R250.**

| Datum - Startzeit     |         | 03-01-2006 - 08:18:12  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1056   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R250  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,5  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // in situ-Red. 250 °C 1h/ 6754 ml h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> / 1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 252  | 0,97    | 0                                     | 6751   | 22      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248  | 0,98    | 0,99                                  | 6771   | 37      | 0,2                 | 0,0   | 39,1                | 60,9                   | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 252  | 1,00    | 0,98                                  | 6751   | 52      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250  | 1,00    | 0,99                                  | 6764   | 67      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 251  | 1,00    | 0,98                                  | 6744   | 82      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 1       | 250  | 0,97    | 0,99                                  | 6757   | 97      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 251  | 1,00    | 0,99                                  | 6744   | 112     | 98,4                | 4,0   | 21,9                | 41,2                   | 32,9                  |
| 8                     | 0       | 250  | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 127     | 95,8                | 2,8   | 27,3                | 33,9                   | 36,0                  |
| 9                     | 0       | 251  | 0,98    | 0,99                                  | 6724   | 142     | 94,9                | 2,6   | 28,1                | 33,0                   | 36,4                  |
| 10                    | 0       | 250  | 0,96    | 0,99                                  | 6764   | 157     | 93,1                | 2,2   | 29,8                | 30,7                   | 37,3                  |
| 11                    | 0       | 251  | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 172     | 89,9                | 1,9   | 32,3                | 27,5                   | 38,2                  |
| 12                    | 0       | 251  | 0,97    | 0,99                                  | 6737   | 187     | 89,4                | 1,8   | 32,8                | 27,1                   | 38,4                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 13 | 0       | 251                 | 0,97    | 0,99                                  | 6757   | 202     | 89,7                | 1,8   | 32,5                | 27,7                   | 38,0                  |
| 14 | 0       | 250                 | 1,00    | 0,99                                  | 6731   | 217     | 86,8                | 1,7   | 34,4                | 25,2                   | 38,7                  |
| 15 | 0       | 250                 | 1,00    | 0,99                                  | 6757   | 232     | 85,9                | 1,6   | 35,1                | 24,5                   | 38,9                  |
| 16 | 0       | 250                 | 1,00    | 0,98                                  | 6743   | 247     | 86,1                | 1,5   | 35,2                | 24,3                   | 38,9                  |
| 17 | 0       | 250                 | 0,96    | 0,99                                  | 6743   | 262     | 84,1                | 1,4   | 36,6                | 22,5                   | 39,4                  |
| 18 | 0       | 251                 | 0,96    | 0,99                                  | 6757   | 277     | 86,3                | 1,5   | 35,8                | 23,8                   | 38,9                  |
| 19 | 0       | 250                 | 0,97    | 0,99                                  | 6730   | 292     | 85,5                | 1,4   | 36,4                | 23,1                   | 39,1                  |
| 20 | 0       | 250                 | 0,95    | 0,95                                  | 6737   | 307     | 82,4                | 1,3   | 38,0                | 21,2                   | 39,6                  |

**Tabelle 59: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 02-08-2006 - 11:10:37   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1042  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R325   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // in situ-Red. 325°C_1h/ 6754 ml h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> / 1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250   | 0,97    | 0,99                                  | 6494   | 185     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 0,97    | 0,99                                  | 6501   | 200     | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251   | 0,96    | 0,99                                  | 6508   | 215     | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250   | 0,96    | 1,21                                  | 6483   | 230     | 18,5                | 5,3   | 25,6                | 39,4                   | 29,8                  |
| 5                     | 0       | 251   | 0,95    | 1,05                                  | 6506   | 245     | 72,3                | 0,2   | 45,3                | 3,7                    | 50,8                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,95    | 0,98                                  | 6499   | 260     | 60,5                | 0,1   | 46,8                | 2,4                    | 50,7                  |
| 7                     | 0       | 251   | 0,98    | 0,99                                  | 6474   | 275     | 50,5                | 0,1   | 46,5                | 1,8                    | 51,6                  |
| 8                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,01                                  | 6485   | 290     | 43,9                | 0,1   | 47,0                | 1,4                    | 51,5                  |
| 9                     | 0       | 251   | 0,96    | 0,99                                  | 6494   | 305     | 48,9                | 0,1   | 46,6                | 1,6                    | 51,7                  |
| 10                    | 0       | 250   | 0,96    | 0,97                                  | 6476   | 320     | 46,7                | 0,1   | 46,7                | 1,5                    | 51,7                  |

**Tabelle 60: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250 R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 02-09-2006 - 10:13:43  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1043   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250 R325  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // in situ-Red. 325°C 1h/ 6754 ml h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> / 1 MPa // Fortsetzung V1042 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6506   | 46      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250  | 1,00    | 1,0                                   | 6470   | 61      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6506   | 76      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250  | 1,00    | 1,0                                   | 6503   | 91      | 0,2                 | 0,0   | 64,7                | 0,0                    | 35,3                  |
| 5                     | 0       | 250  | 1,00    | 1,0                                   | 6497   | 106     | 49,2                | 0,1   | 46,2                | 1,7                    | 52,0                  |
| 6                     | 0       | 250  | 1,00    | 1,0                                   | 6488   | 121     | 38,6                | 0,1   | 47,2                | 1,2                    | 51,5                  |
| 7                     | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6503   | 136     | 38,7                | 0,1   | 47,2                | 1,2                    | 51,6                  |
| 8                     | 0       | 251  | 1,01    | 1,0                                   | 6470   | 151     | 34,9                | 0,1   | 47,5                | 1,0                    | 51,4                  |
| 9                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6488   | 166     | 36,5                | 0,1   | 47,4                | 1,1                    | 51,5                  |
| 10                    | 0       | 250  | 0,95    | 1,0                                   | 6479   | 181     | 39,8                | 0,1   | 47,3                | 1,1                    | 51,5                  |
| 11                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6501   | 196     | 31,3                | 0,1   | 48,1                | 0,9                    | 51,0                  |
| 12                    | 0       | 251  | 0,95    | 1,0                                   | 6488   | 211     | 37,5                | 0,1   | 47,6                | 1,0                    | 51,3                  |



| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 13 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6479   | 226     | 29,7                | 0,1   | 48,1                | 0,8                    | 51,0                  |
| 14 | 0       | 251                 | 1,00    | 1,0                                   | 6497   | 241     | 28,3                | 0,1   | 48,2                | 0,8                    | 51,0                  |
| 15 | 0       | 251                 | 1,00    | 1,0                                   | 6479   | 256     | 29,3                | 0,1   | 48,2                | 0,9                    | 50,9                  |
| 16 | 0       | 250                 | 0,95    | 1,0                                   | 6470   | 271     | 34,5                | 0,1   | 47,9                | 1,0                    | 51,1                  |
| 17 | 0       | 250                 | 0,95    | 1,0                                   | 6434   | 286     | 35,5                | 0,1   | 48,3                | 1,0                    | 50,7                  |

**Tabelle 61: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                       |         |                     |         |   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|---------|---|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     |         | 03-08-2006 - 12:08:18   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Versuchsnummer        |         |                     |         | 1060  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     |         | 230,6   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox.<br>250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ]   | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250                 | 0,97    | -0,1  | 6724   | 26      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6771   | 41      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249                 | 1,00    | 1,0   | 6757   | 56      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0   | 6778   | 71      | 99,5                | 5,2   | 15,0                | 54,0                   | 25,8                  |
| 5                     | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6764   | 86      | 99,4                | 4,2   | 17,7                | 50,2                   | 27,9                  |
| 6                     | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0   | 6751   | 101     | 99,4                | 4,0   | 18,8                | 48,9                   | 28,3                  |
| 7                     | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0   | 6751   | 116     | 99,1                | 3,5   | 22,1                | 44,4                   | 30,0                  |
| 8                     | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0   | 6757   | 131     | 98,7                | 3,3   | 24,1                | 41,9                   | 30,8                  |
| 9                     | 0       | 250                 | 1,00    | 1,0   | 6744   | 146     | 98,4                | 3,2   | 24,3                | 41,4                   | 31,1                  |
| 10                    | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6784   | 161     | 98,8                | 3,3   | 22,7                | 43,8                   | 30,2                  |
| 11                    | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0   | 6771   | 176     | 98,6                | 3,1   | 24,0                | 42,2                   | 30,7                  |
| 12                    | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0   | 6764   | 191     | 98,3                | 2,9   | 25,4                | 40,2                   | 31,5                  |
| 13                    | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6757   | 206     | 98,2                | 2,9   | 25,7                | 40,1                   | 31,3                  |
| 14                    | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0   | 6784   | 221     | 98,0                | 2,9   | 26,5                | 39,0                   | 31,7                  |
| 15                    | 0       | 251                 | 0,95    | 1,0   | 6690   | 236     | 96,6                | 2,6   | 29,8                | 34,4                   | 33,2                  |
| 16                    | 0       | 249                 | 0,98    | 1,0   | 6744   | 251     | 96,4                | 2,4   | 30,5                | 33,3                   | 33,7                  |
| 17                    | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6778   | 266     | 97,6                | 2,7   | 28,2                | 36,9                   | 32,2                  |
| 18                    | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6798   | 281     | 95,8                | 2,3   | 31,8                | 31,7                   | 34,2                  |

**Tabelle 62: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                       |         |                     |         |   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|---------|---|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     |         | 03-09-2006 - 08:46:06   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Versuchsnummer        |         |                     |         | 1061  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     |         | 230,6   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Fortsetzung V1060 |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ]   | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250                 | 0,96    | 0,0   | 6751   | 40      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6757   | 55      | 0,2                 | 0,0   | 46,2                | 39,2                   | 14,6                  |
| 3                     | 1       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6751   | 70      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250                 | 0,97    | 0,9   | 6751   | 85      | 96,5                | 2,8   | 28,6                | 36,6                   | 32,1                  |
| 5                     | 0       | 250                 | 1,00    | 0,9   | 6771   | 100     | 94,5                | 2,4   | 31,2                | 32,8                   | 33,6                  |
| 6                     | 0       | 250                 | 0,97    | 0,8   | 6757   | 115     | 95,8                | 2,6   | 29,3                | 35,7                   | 32,5                  |
| 7                     | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0   | 6771   | 130     | 93,0                | 2,3   | 32,8                | 30,9                   | 34,0                  |
| 8                     | 0       | 249                 | 1,00    | 1,0   | 6751   | 145     | 93,1                | 2,3   | 32,5                | 31,2                   | 33,9                  |
| 9                     | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0   | 6757   | 160     | 93,8                | 2,3   | 32,1                | 32,1                   | 33,5                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 10 | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 175     | 92,8                | 2,3   | 33,1                | 30,8                   | 33,9                  |
| 11 | 0       | 250                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 190     | 92,8                | 2,2   | 33,2                | 30,6                   | 34,0                  |
| 12 | 0       | 249                 | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 205     | 92,1                | 2,2   | 33,8                | 29,9                   | 34,1                  |

**Tabelle 63: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-27-2006 - 08:53:11   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1096  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 150,3   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Fortsetzung V1095 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250   | 0,86    | -0,2                                  | -27  | 31      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 249   | 1,03    | 1,0                                   | 6764   | 46      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 61      | 0,3                 | 0,0   | 55,6                | 22,1                   | 22,3                  |
| 4                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 76      | 79,4                | 1,6   | 43,3                | 15,5                   | 39,7                  |
| 5                     | 0       | 248   | 0,96    | 1,0                                   | 6751   | 91      | 79,3                | 1,5   | 43,7                | 15,2                   | 39,7                  |
| 6                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6677   | 106     | 78,5                | 1,4   | 44,0                | 14,8                   | 39,7                  |
| 7                     | 0       | 248   | 0,95    | 1,0                                   | 6757   | 121     | 78,7                | 1,4   | 44,2                | 14,8                   | 39,7                  |
| 8                     | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 136     | 78,1                | 1,4   | 44,4                | 14,4                   | 39,9                  |
| 9                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6710   | 151     | 77,7                | 1,4   | 44,8                | 14,3                   | 39,5                  |
| 10                    | 0       | 249   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 166     | 76,8                | 1,3   | 45,4                | 13,6                   | 39,8                  |
| 11                    | 0       | 249   | 1,01    | 1,0                                   | 6684   | 181     | 76,7                | 1,3   | 45,5                | 13,5                   | 39,7                  |
| 12                    | 0       | 248   | 1,02    | 1,0                                   | 6717   | 196     | 76,2                | 1,2   | 45,8                | 13,2                   | 39,8                  |
| 13                    | 0       | 249   | 1,02    | 1,0                                   | 6744   | 211     | 76,0                | 1,2   | 46,0                | 13,1                   | 39,7                  |
| 14                    | 0       | 248   | 1,03    | 1,0                                   | 6764   | 226     | 75,7                | 1,2   | 46,1                | 12,9                   | 39,8                  |
| 15                    | 0       | 249   | 1,03    | 1,0                                   | 6751   | 241     | 75,6                | 1,2   | 46,2                | 12,8                   | 39,7                  |
| 16                    | 0       | 249   | 1,04    | 1,0                                   | 6757   | 256     | 75,4                | 1,2   | 46,4                | 12,7                   | 39,7                  |
| 17                    | 0       | 249   | 1,04    | 1,0                                   | 6751   | 271     | 75,1                | 1,2   | 46,6                | 12,5                   | 39,7                  |
| 18                    | 0       | 248   | 1,04    | 1,0                                   | 6751   | 286     | 74,9                | 1,2   | 46,7                | 12,4                   | 39,8                  |
| 19                    | 0       | 249   | 1,05    | 1,0                                   | 6724   | 301     | 74,9                | 1,2   | 46,7                | 12,3                   | 39,8                  |
| 20                    | 0       | 248   | 1,04    | 1,0                                   | 6804   | 316     | 74,9                | 1,2   | 46,7                | 12,3                   | 39,9                  |
| 21                    | 0       | 249   | 1,04    | 1,0                                   | 6751   | 331     | 74,6                | 1,2   | 47,1                | 12,2                   | 39,6                  |

**Tabelle 64: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 10-31-2006 - 08:57:03   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1097  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 115,1   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Fortsetzung V1095 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 22      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 37      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 1,02    | 1,0                                   | 6757   | 52      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 67      | 95,1                | 6,2   | 23,3                | 37,6                   | 32,9                  |
| 5                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6798   | 82      | 92,9                | 4,8   | 26,2                | 34,3                   | 34,8                  |
| 6                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 97      | 91,8                | 4,3   | 27,2                | 33,2                   | 35,3                  |
| 7                     | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6704   | 112     | 89,6                | 3,8   | 29,2                | 31,0                   | 36,1                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 8  | 0       | 251                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 127     | 89,4                | 3,6   | 29,2                | 30,9                   | 36,3                  |
| 9  | 0       | 249                 | 1,00    | 1,0                                   | 6771   | 142     | 86,4                | 3,2   | 31,3                | 28,2                   | 37,3                  |
| 10 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 157     | 85,3                | 3,1   | 32,1                | 27,4                   | 37,5                  |
| 11 | 0       | 248                 | 1,00    | 1,0                                   | 6751   | 172     | 83,9                | 2,9   | 33,0                | 26,3                   | 37,9                  |
| 12 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 187     | 83,6                | 2,9   | 33,1                | 26,2                   | 37,8                  |
| 13 | 0       | 249                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 202     | 81,5                | 2,6   | 34,3                | 24,7                   | 38,4                  |
| 14 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 217     | 80,6                | 2,5   | 34,9                | 24,0                   | 38,6                  |
| 15 | 0       | 251                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 232     | 80,0                | 2,5   | 35,2                | 23,5                   | 38,8                  |
| 16 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 247     | 78,9                | 2,4   | 35,9                | 22,8                   | 38,9                  |
| 17 | 0       | 250                 | 0,96    | 1,0                                   | 6764   | 262     | 77,7                | 2,3   | 36,6                | 22,1                   | 39,0                  |
| 18 | 0       | 250                 | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 277     | 77,2                | 2,2   | 37,0                | 21,6                   | 39,2                  |
| 19 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 292     | 75,3                | 2,1   | 37,9                | 20,5                   | 39,5                  |
| 20 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 307     | 75,8                | 2,1   | 38,0                | 20,5                   | 39,4                  |
| 21 | 0       | 251                 | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 322     | 74,4                | 2,0   | 38,7                | 19,7                   | 39,6                  |
| 22 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 337     | 74,8                | 2,0   | 38,7                | 19,7                   | 39,7                  |
| 23 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 352     | 74,3                | 1,9   | 39,1                | 19,2                   | 39,8                  |
| 24 | 0       | 249                 | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 367     | 73,2                | 1,9   | 39,6                | 18,7                   | 39,8                  |
| 25 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 382     | 72,8                | 1,9   | 40,0                | 18,4                   | 39,8                  |
| 26 | 0       | 249                 | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 397     | 72,6                | 1,8   | 40,1                | 17,9                   | 40,2                  |
| 27 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6791   | 412     | 71,8                | 1,8   | 40,6                | 17,5                   | 40,2                  |
| 28 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 427     | 71,6                | 1,7   | 40,9                | 17,2                   | 40,1                  |
| 29 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 442     | 71,7                | 1,7   | 40,9                | 17,1                   | 40,3                  |

**Tabelle 65: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-21-2006 - 10:15:05  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1113   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 77,0   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 238  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 20      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 35      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 50      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 65      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 80      | 37,5                | 0,0   | 51,8                | 1,6                    | 46,6                  |
| 6                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 95      | 27,7                | 0,0   | 51,7                | 1,2                    | 47,2                  |
| 7                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 110     | 26,0                | 0,0   | 51,5                | 1,1                    | 47,4                  |
| 8                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 125     | 22,5                | 0,0   | 51,9                | 1,0                    | 47,2                  |
| 9                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 140     | 20,1                | 0,0   | 52,0                | 0,9                    | 47,1                  |
| 10                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 155     | 20,4                | 0,0   | 52,2                | 0,9                    | 47,0                  |
| 11                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 170     | 18,7                | 0,0   | 52,5                | 0,8                    | 46,7                  |
| 12                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 185     | 18,3                | 0,0   | 52,6                | 0,8                    | 46,6                  |
| 13                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 200     | 17,2                | 0,0   | 52,9                | 0,8                    | 46,4                  |
| 14                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 215     | 16,8                | 0,0   | 52,8                | 0,7                    | 46,4                  |
| 15                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 230     | 16,9                | 0,0   | 53,1                | 0,7                    | 46,2                  |
| 16                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 245     | 16,3                | 0,0   | 53,1                | 0,7                    | 46,1                  |
| 17                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 260     | 15,3                | 0,0   | 53,3                | 0,7                    | 46,0                  |
| 18                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,5                                   | 6751   | 275     | 15,1                | 0,0   | 53,4                | 0,7                    | 45,9                  |
| 19                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,5                                   | 10143  | 290     | 10,4                | 0,0   | 53,2                | 0,6                    | 46,2                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 20 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10130  | 305     | 10,4                | 0,0   | 53,6                | 0,0                    | 46,4                  |
| 21 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10130  | 320     | 10,6                | 0,0   | 53,8                | 0,0                    | 46,2                  |
| 22 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10123  | 335     | 10,1                | 0,0   | 53,8                | 0,0                    | 46,2                  |
| 23 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10143  | 350     | 10,0                | 0,0   | 54,0                | 0,0                    | 46,0                  |
| 24 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10136  | 365     | 9,8                 | 0,0   | 54,1                | 0,0                    | 45,9                  |
| 25 | 0       | 249                 | 0,97    | 1,5                                   | 10130  | 380     | 9,7                 | 0,0   | 54,0                | 0,0                    | 46,0                  |
| 26 | 0       | 250                 | 0,98    | 1,5                                   | 10136  | 395     | 9,4                 | 0,0   | 54,1                | 0,0                    | 45,9                  |
| 27 | 0       | 250                 | 0,97    | 1,5                                   | 10130  | 410     | 9,1                 | 0,0   | 54,3                | 0,0                    | 45,7                  |
| 28 | 0       | 247                 | 0,98    | 1,5                                   | 10123  | 425     | 9,6                 | 0,0   | 54,3                | 0,0                    | 45,7                  |

**Tabelle 66: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 11-23-2006 - 08:51:29  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1115   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 77,0   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 244  | 1,00    | 1,0                                   | 6787   | 8       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 248  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 23      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 38      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 53      | 80,7                | 4,4   | 28,7                | 29,4                   | 37,5                  |
| 5                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 68      | 77,3                | 3,7   | 30,3                | 27,9                   | 38,2                  |
| 6                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 83      | 73,7                | 3,2   | 31,8                | 26,1                   | 39,0                  |
| 7                     | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 98      | 71,4                | 2,9   | 32,8                | 25,0                   | 39,3                  |
| 8                     | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 113     | 68,5                | 2,6   | 34,1                | 23,6                   | 39,7                  |
| 9                     | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6784   | 128     | 67,0                | 2,4   | 34,9                | 22,6                   | 40,1                  |
| 10                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 143     | 65,7                | 2,4   | 35,4                | 22,2                   | 40,1                  |
| 11                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 158     | 62,4                | 2,2   | 36,8                | 20,7                   | 40,3                  |
| 12                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 173     | 62,8                | 2,1   | 37,0                | 20,4                   | 40,5                  |
| 13                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 188     | 61,6                | 2,0   | 37,6                | 19,7                   | 40,6                  |
| 14                    | 0       | 248  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 203     | 58,1                | 1,8   | 39,0                | 18,0                   | 41,2                  |
| 15                    | 0       | 248  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 218     | 56,9                | 1,7   | 39,6                | 17,5                   | 41,2                  |
| 16                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 233     | 56,2                | 1,7   | 40,1                | 17,0                   | 41,3                  |
| 17                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 248     | 57,1                | 1,7   | 40,0                | 17,2                   | 41,2                  |
| 18                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 263     | 55,5                | 1,7   | 40,8                | 16,4                   | 41,2                  |
| 19                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 278     | 53,7                | 1,5   | 41,4                | 15,6                   | 41,5                  |
| 20                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 293     | 54,8                | 1,5   | 41,6                | 15,6                   | 41,4                  |
| 21                    | 0       | 248  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 308     | 51,9                | 1,4   | 42,4                | 14,5                   | 41,7                  |
| 22                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 323     | 53,9                | 1,4   | 42,0                | 14,7                   | 42,0                  |
| 23                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 338     | 51,3                | 1,4   | 43,2                | 13,7                   | 41,7                  |
| 24                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,5                                   | 10136  | 353     | 40,0                | 1,1   | 44,8                | 11,4                   | 42,7                  |
| 25                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,5                                   | 10150  | 368     | 38,6                | 1,1   | 45,4                | 10,8                   | 42,7                  |
| 26                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,5                                   | 10143  | 383     | 40,7                | 1,1   | 45,8                | 10,7                   | 42,4                  |
| 27                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,5                                   | 10116  | 398     | 40,1                | 1,1   | 46,2                | 10,5                   | 42,3                  |
| 28                    | 0       | 245  | 0,97    | 1,5                                   | 10157  | 413     | 36,9                | 0,9   | 46,7                | 9,4                    | 43,0                  |
| 29                    | 0       | 249  | 0,97    | 1,5                                   | 10136  | 428     | 36,8                | 0,9   | 47,3                | 9,2                    | 42,6                  |
| 30                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,5                                   | 10136  | 443     | 38,5                | 1,0   | 47,5                | 9,1                    | 42,4                  |
| 31                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,5                                   | 10136  | 458     | 36,8                | 0,9   | 47,7                | 9,0                    | 42,5                  |
| 32                    | 0       | 250  | 0,97    | 2,0                                   | 13482  | 473     | 31,3                | 0,8   | 48,5                | 7,7                    | 43,0                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 33 | 0       | 247                 | 0,98    | 2,0                                   | 13515  | 488     | 28,7                | 0,7   | 49,4                | 6,8                    | 43,1                  |
| 34 | 0       | 248                 | 0,98    | 2,0                                   | 13509  | 503     | 30,2                | 0,8   | 49,2                | 6,9                    | 43,1                  |
| 35 | 0       | 248                 | 0,98    | 2,0                                   | 13522  | 518     | 28,9                | 0,7   | 49,6                | 6,6                    | 43,2                  |
| 36 | 0       | 245                 | 0,97    | 2,0                                   | 13515  | 533     | 27,7                | 0,6   | 50,1                | 5,9                    | 43,4                  |
| 37 | 0       | 245                 | 0,98    | 2,0                                   | 13509  | 548     | 26,1                | 0,6   | 50,4                | 5,5                    | 43,5                  |
| 38 | 0       | 245                 | 0,98    | 2,0                                   | 13515  | 563     | 27,4                | 0,6   | 50,5                | 5,6                    | 43,3                  |
| 39 | 0       | 246                 | 0,98    | 2,0                                   | 13515  | 578     | 26,3                | 0,6   | 50,7                | 5,3                    | 43,3                  |

**Tabelle 67: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 01-10-2007 - 11:17:58  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1127   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 150,2  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 246  | 0,94    | 1,0                                   | 6751   | 32      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 47      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 62      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 77      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6744   | 92      | 89,6                | 5,0   | 27,8                | 28,7                   | 38,6                  |
| 6                     | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 107     | 83,6                | 3,8   | 30,2                | 26,0                   | 40,1                  |
| 7                     | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 122     | 80,3                | 3,4   | 31,3                | 24,9                   | 40,4                  |
| 8                     | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 137     | 77,2                | 3,1   | 32,4                | 23,6                   | 40,9                  |
| 9                     | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 152     | 74,9                | 2,8   | 33,5                | 22,5                   | 41,2                  |
| 10                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 167     | 73,2                | 2,7   | 34,2                | 21,7                   | 41,5                  |
| 11                    | 0       | 250  | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 182     | 71,2                | 2,5   | 35,1                | 20,7                   | 41,7                  |
| 12                    | 0       | 249  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 197     | 69,5                | 2,3   | 35,9                | 19,8                   | 42,0                  |
| 13                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 212     | 68,6                | 2,2   | 36,5                | 19,2                   | 42,1                  |
| 14                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 227     | 67,5                | 2,1   | 37,1                | 18,4                   | 42,4                  |
| 15                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 242     | 66,2                | 2,0   | 37,7                | 17,6                   | 42,7                  |
| 16                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 257     | 66,0                | 2,0   | 38,1                | 17,2                   | 42,8                  |
| 17                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 272     | 65,0                | 1,9   | 38,8                | 16,6                   | 42,7                  |
| 18                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 287     | 64,3                | 1,8   | 39,2                | 16,1                   | 42,9                  |
| 19                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6791   | 302     | 63,7                | 1,8   | 39,7                | 15,6                   | 43,0                  |
| 20                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6704   | 317     | 62,7                | 1,7   | 40,1                | 14,9                   | 43,3                  |
| 21                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 332     | 62,1                | 1,6   | 40,6                | 14,5                   | 43,2                  |
| 22                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 347     | 61,9                | 1,6   | 40,9                | 14,1                   | 43,4                  |
| 23                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 362     | 61,6                | 1,6   | 41,1                | 13,9                   | 43,4                  |
| 24                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 377     | 61,3                | 1,5   | 41,4                | 13,5                   | 43,5                  |
| 25                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 392     | 60,6                | 1,5   | 41,9                | 13,1                   | 43,6                  |
| 26                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 407     | 60,1                | 1,4   | 42,1                | 12,8                   | 43,7                  |
| 27                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 422     | 59,8                | 1,4   | 42,4                | 12,5                   | 43,7                  |
| 28                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 437     | 59,6                | 1,4   | 42,7                | 12,3                   | 43,7                  |
| 29                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6724   | 452     | 59,4                | 1,4   | 43,0                | 12,0                   | 43,7                  |

**Tabelle 68: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 01-12-2007 - 09:44:35   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1129  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 150,2   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Fortsetzung V1127 |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 14      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 252   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 29      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 44      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 59      | 64,1                | 1,4   | 42,3                | 12,6                   | 43,6                  |
| 5                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 74      | 61,3                | 1,4   | 43,2                | 11,8                   | 43,7                  |
| 6                     | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 89      | 61,0                | 1,3   | 43,3                | 11,6                   | 43,7                  |
| 7                     | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 104     | 60,2                | 1,3   | 43,9                | 11,2                   | 43,6                  |
| 8                     | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 119     | 59,4                | 1,2   | 44,2                | 10,8                   | 43,7                  |
| 9                     | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 134     | 59,1                | 1,2   | 44,4                | 10,7                   | 43,7                  |
| 10                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 149     | 58,4                | 1,2   | 44,6                | 10,4                   | 43,8                  |
| 11                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 164     | 58,4                | 1,2   | 44,7                | 10,3                   | 43,8                  |
| 12                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 179     | 57,3                | 1,2   | 45,1                | 9,9                    | 43,8                  |
| 13                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 194     | 56,7                | 1,1   | 45,2                | 9,7                    | 43,9                  |
| 14                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6784   | 209     | 57,5                | 1,2   | 45,3                | 9,8                    | 43,8                  |
| 15                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6804   | 224     | 57,2                | 1,1   | 45,4                | 9,6                    | 43,8                  |
| 16                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 239     | 56,5                | 1,1   | 45,7                | 9,4                    | 43,8                  |
| 17                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 254     | 56,6                | 1,1   | 45,8                | 9,3                    | 43,8                  |
| 18                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 269     | 56,2                | 1,1   | 46,0                | 9,2                    | 43,7                  |
| 19                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 284     | 57,2                | 1,1   | 45,9                | 9,4                    | 43,7                  |
| 20                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 299     | 57,0                | 1,1   | 46,0                | 9,2                    | 43,7                  |
| 21                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 314     | 55,2                | 1,0   | 46,3                | 8,8                    | 43,8                  |
| 22                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 329     | 56,6                | 1,1   | 46,2                | 9,0                    | 43,7                  |
| 23                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 344     | 55,5                | 1,0   | 46,5                | 8,7                    | 43,7                  |
| 24                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 359     | 55,7                | 1,1   | 46,5                | 8,8                    | 43,7                  |
| 25                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 374     | 56,4                | 1,1   | 46,5                | 8,8                    | 43,7                  |
| 26                    | 0       | 251   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 389     | 55,3                | 1,0   | 46,7                | 8,6                    | 43,7                  |
| 27                    | 0       | 251   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 404     | 55,3                | 1,0   | 46,8                | 8,5                    | 43,7                  |

**GELAGERTER KATALYSATOR****Tabelle 69: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 nach 139 Tage.**

| Datum - Startzeit     |         | 03-06-2006 - 08:29:29   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1058  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 0,2306  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | Hergestellt vor 139 Tagen/ in situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml/h / 1 MPa / Acrolein = 1 ml/h/ T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 252   | 0,9     | -0,2                                  | 6506   | 197     | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 251   | 1,0     | 0,9                                   | 6481   | 212     | 73,9                | 20,9  | 0,0                 | 79,1                   | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251   | 1,0     | 1,0                                   | 6517   | 227     | 0,6                 | 19,5  | 14,0                | 66,5                   | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250   | 1,0     | 1,0                                   | 6517   | 242     | 0,5                 | 16,9  | 23,4                | 59,7                   | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 251   | 1,0     | 1,0                                   | 6474   | 257     | 99,6                | 5,1   | 11,4                | 61,2                   | 22,3                  |
| 6                     | 0       | 250   | 1,0     | 0,9                                   | 6472   | 272     | 99,5                | 4,1   | 13,8                | 57,4                   | 24,7                  |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 7  | 0       | 251                 | 1,0     | 0,9                                   | 6492   | 287     | 99,3                | 3,2   | 17,5                | 51,6                   | 27,6                  |
| 8  | 0       | 250                 | 1,0     | 1,0                                   | 6490   | 302     | 99,1                | 2,9   | 19,4                | 49,5                   | 28,2                  |
| 9  | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6488   | 317     | 99,1                | 2,9   | 18,8                | 50,5                   | 27,8                  |
| 10 | 0       | 250                 | 1,0     | 1,0                                   | 6479   | 332     | 99,1                | 2,8   | 19,7                | 49,0                   | 28,5                  |
| 11 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6454   | 347     | 98,8                | 2,7   | 21,0                | 47,2                   | 29,1                  |
| 12 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6472   | 362     | 98,6                | 2,5   | 22,6                | 45,0                   | 29,9                  |
| 13 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6373   | 377     | 98,6                | 2,4   | 22,7                | 45,0                   | 29,9                  |
| 14 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6465   | 392     | 98,4                | 2,4   | 23,1                | 44,5                   | 30,0                  |
| 15 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6479   | 407     | 97,8                | 2,3   | 25,0                | 41,9                   | 30,8                  |
| 16 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6553   | 422     | 96,2                | 1,9   | 28,7                | 37,1                   | 32,4                  |
| 17 | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0                                   | 6497   | 437     | 96,6                | 1,9   | 28,2                | 37,7                   | 32,2                  |

**Tabelle 70: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

| Datum - Startzeit     |         |                     |         | 03-07-2006 - 07:56:31   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|---------|---|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         |                     |         | 1059  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325   |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     |         | 0,2306  |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     |         | in situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml/h / 1 MPa / Acrolein = 1 ml/h/ T = 250 °C/ Fortsetzung V1058 |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ]   | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 251                 | 0,9     | 0,0   | 6587   | 15      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6533   | 30      | 0,1                 | 0,0   | 76,0                | 24,0                   | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6744   | 45      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6744   | 60      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6757   | 75      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 252                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 90      | 96,3                | 1,8   | 29,2                | 35,9                   | 33,1                  |
| 7                     | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 105     | 96,6                | 1,9   | 28,4                | 37,1                   | 32,7                  |
| 8                     | 0       | 252                 | 1,0     | 1,0   | 6818   | 120     | 95,1                | 1,6   | 30,6                | 34,1                   | 33,7                  |
| 9                     | 0       | 251                 | 1,0     | 0,8   | 6764   | 135     | 95,8                | 1,7   | 29,5                | 35,6                   | 33,2                  |
| 10                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6771   | 150     | 94,4                | 1,5   | 31,4                | 33,0                   | 34,1                  |
| 11                    | 0       | 252                 | 1,0     | 1,0   | 6791   | 165     | 94,1                | 1,6   | 31,9                | 32,9                   | 33,6                  |
| 12                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 180     | 94,2                | 1,6   | 31,9                | 33,0                   | 33,6                  |
| 13                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6751   | 195     | 94,2                | 1,6   | 31,9                | 32,9                   | 33,6                  |
| 14                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6737   | 210     | 94,2                | 1,6   | 31,9                | 32,9                   | 33,6                  |
| 15                    | 0       | 252                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 225     | 93,6                | 1,6   | 32,9                | 31,9                   | 33,7                  |
| 16                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 240     | 92,0                | 1,4   | 34,4                | 29,8                   | 34,3                  |
| 17                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6757   | 255     | 92,6                | 1,4   | 33,9                | 30,4                   | 34,2                  |
| 18                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6751   | 270     | 92,9                | 1,5   | 33,5                | 30,9                   | 34,0                  |
| 19                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6764   | 285     | 91,9                | 1,4   | 34,6                | 29,5                   | 34,5                  |
| 20                    | 0       | 251                 | 1,0     | 0,9   | 6757   | 300     | 93,1                | 1,5   | 33,3                | 31,0                   | 34,2                  |
| 21                    | 0       | 251                 | 1,0     | 0,9   | 6784   | 315     | 91,6                | 1,3   | 34,7                | 29,2                   | 34,8                  |
| 22                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6757   | 330     | 92,9                | 1,5   | 33,9                | 30,5                   | 34,1                  |
| 23                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6757   | 345     | 91,5                | 1,4   | 35,2                | 28,9                   | 34,6                  |
| 24                    | 0       | 250                 | 1,0     | 1,0   | 6757   | 360     | 91,1                | 1,4   | 35,8                | 28,3                   | 34,5                  |
| 25                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6744   | 375     | 92,4                | 1,4   | 34,7                | 29,6                   | 34,4                  |
| 26                    | 0       | 251                 | 1,0     | 1,0   | 6771   | 390     | 91,8                | 1,4   | 35,2                | 28,8                   | 34,7                  |
| 27                    | 0       | 251                 | 1,0     | 0,9   | 6791   | 405     | 90,7                | 1,3   | 36,0                | 27,7                   | 35,0                  |

**HYDRIERUNG VON ALLYLALKOHOL****Tabelle 71: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-08-2008 - 07:59:49   |         |                                       |  |         |                       |                              |   |                     |                         |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|-----------------------|------------------------------|---|---------------------|-------------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1314  |         |                                       |  |         |                       |                              |   |                     |                         |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325   |         |                                       |  |         |                       |                              |   |                     |                         |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6   |         |                                       |  |         |                       |                              |   |                     |                         |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 170-250 °C |         |                                       |  |         |                       |                              |   |                     |                         |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%]          | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 165   | 0,95    | 1,0                                   | 6737   | 11      | 0,0                   | 0,0                          | 0,0   | 0,0                 | 0,0                     |
| 2                     | 1       | 169   | 0,98    | 1,0                                   | 6804   | 26      | 0,3                   | 2,5                          | 0,0   | 0,0                 | 0,0                     |
| 3                     | 1       | 169   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 41      | 0,6                   | 2,3                          | 0,0   | 2,0                 | 5,5                     |
| 4                     | 1       | 168   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 56      | 0,6                   | 2,4                          | 0,0   | 2,1                 | 5,4                     |
| 5                     | 0       | 168   | 0,97    | 1,0                                   | 6798   | 71      | 1,9                   | 0,0                          | 0,0   | 22,2                | 14,4                    |
| 6                     | 0       | 169   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 86      | 2,0                   | 0,0                          | 2,2   | 21,3                | 13,4                    |
| 7                     | 0       | 169   | 0,97    | 1,0                                   | 6804   | 101     | 1,9                   | 1,6                          | 2,0   | 19,7                | 13,0                    |
| 8                     | 0       | 168   | 0,98    | 1,0                                   | 6791   | 116     | 1,8                   | 1,5                          | 1,8   | 18,9                | 12,7                    |
| 9                     | 0       | 170   | 0,98    | 1,0                                   | 6710   | 131     | 1,7                   | 1,6                          | 0,0   | 18,3                | 12,8                    |
| 10                    | 0       | 168   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 146     | 1,7                   | 1,6                          | 1,6   | 17,8                | 12,3                    |
| 11                    | 0       | 169   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 161     | 1,6                   | 1,7                          | 0,0   | 17,6                | 12,4                    |
| 12                    | 0       | 200   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 176     | 3,2                   | 3,2                          | 3,8   | 28,4                | 16,7                    |
| 13                    | 0       | 200   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 192     | 3,2                   | 3,2                          | 3,6   | 27,4                | 16,4                    |
| 14                    | 0       | 199   | 0,97    | 1,0                                   | 6710   | 207     | 3,1                   | 3,2                          | 3,4   | 28,2                | 16,3                    |
| 15                    | 0       | 200   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 222     | 3,2                   | 3,2                          | 3,4   | 27,7                | 15,9                    |
| 16                    | 0       | 200   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 237     | 3,1                   | 3,1                          | 3,2   | 27,5                | 15,8                    |
| 17                    | 0       | 199   | 0,98    | 1,0                                   | 6717   | 252     | 3,0                   | 3,2                          | 3,0   | 27,0                | 15,3                    |
| 18                    | 0       | 198   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 267     |                       | Einspritzen von n-Hexan      |   |                     |                         |
| 19                    | 0       | 200   | 0,97    | 1,0                                   | 6724   | 282     | 2,8                   | 3,2                          | 2,8   | 26,3                | 14,9                    |
| 20                    | 0       | 200   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 297     | 2,9                   | 3,2                          | 2,8   | 26,4                | 15,0                    |
| 21                    | 0       | 200   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 312     |                       | Einspritzen von iso-Propanol |   |                     |                         |
| 22                    | 0       | 199   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 327     | 2,6                   | 3,3                          | 0,0   | 26,7                | 15,0                    |
| 23                    | 0       | 200   | 0,98    | 1,0                                   | 6778   | 342     | 2,7                   | 3,1                          | 2,6   | 26,0                | 14,4                    |
| 24                    | 0       | 201   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 357     | 2,7                   | 3,1                          | 2,6   | 26,2                | 14,6                    |
| 25                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 372     | 12,6                  | 6,7                          | 7,4   | 36,3                | 30,5                    |
| 26                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 387     | 12,1                  | 6,8                          | 7,2   | 36,4                | 29,8                    |
| 27                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6798   | 402     | 11,9                  | 6,9                          | 7,1   | 36,5                | 29,3                    |
| 28                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 417     | 11,4                  | 7,1                          | 6,9   | 36,5                | 28,7                    |
| 29                    | 0       | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 432     | 11,3                  | 7,2                          | 6,8   | 36,5                | 28,5                    |
| 30                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6731   | 447     | 11,1                  | 7,4                          | 6,9   | 36,4                | 28,1                    |
| 31                    | 0       | 249   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 462     | 10,8                  | 7,4                          | 6,7   | 36,6                | 27,6                    |
| 32                    | 0       | 250   | 0,97    | 1,0                                   | 6764   | 477     | 10,7                  | 7,4                          | 6,7   | 36,6                | 27,4                    |
| 33                    | 0       | 250   | 0,98    | 1,0                                   | 6771   | 492     | 10,2                  | 7,5                          | 6,6   | 36,4                | 26,9                    |
| 34                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6737   | 507     | 10,7                  | 7,5                          | 6,7   | 36,6                | 27,5                    |
| 35                    | 0       | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6744   | 522     | 10,5                  | 7,6                          | 6,6   | 36,5                | 27,1                    |



**Tabelle 72: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 5 Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                       |         |                     |   |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
|-----------------------|---------|---------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     | 11-28-2008 - 10:53:44   |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Versuchsnummer        |         |                     | 1349  |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Katalysator           |         |                     | 5 Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 230,7   |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Bemerkungen           |         |                     | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 170-250 °C |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]   | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 165                 | 0,95  | 1,0                                   | 6737                                  | 11      | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                     |
| 2                     | 1       | 169                 | 0,98  | 1,0                                   | 6804                                  | 26      | 0,4                   | 0,0                 | 0,0                   | 27,1                | 72,9                    |
| 3                     | 1       | 169                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757                                  | 41      | 0,5                   | 0,0                 | 9,1                   | 28,3                | 62,7                    |
| 4                     | 1       | 168                 | 0,98  | 1,0                                   | 6751                                  | 56      | 0,7                   | 0,0                 | 0,0                   | 22,3                | 77,7                    |
| 5                     | 0       | 168                 | 0,97  | 1,0                                   | 6798                                  | 71      | 0,7                   | 0,0                 | 0,0                   | 31,2                | 68,8                    |
| 6                     | 0       | 169                 | 0,98  | 1,0                                   | 6751                                  | 86      | 2,4                   | 0,0                 | 8,8                   | 36,3                | 54,9                    |
| 7                     | 0       | 169                 | 0,97  | 1,0                                   | 6804                                  | 101     | 2,1                   | 0,0                 | 7,6                   | 36,1                | 56,4                    |
| 8                     | 0       | 168                 | 0,98  | 1,0                                   | 6791                                  | 116     | 2,2                   | 0,0                 | 7,6                   | 36,8                | 55,6                    |
| 9                     | 0       | 170                 | 0,98  | 1,0                                   | 6710                                  | 131     | 1,8                   | 0,0                 | 0,0                   | 41,3                | 58,7                    |
| 10                    | 0       | 168                 | 0,98  | 1,0                                   | 6731                                  | 146     | 2,7                   | 2,2                 | 8,4                   | 41,0                | 48,5                    |
| 11                    | 0       | 169                 | 0,98  | 1,0                                   | 6737                                  | 161     | 1,9                   | 0,0                 | 6,3                   | 39,6                | 54,1                    |
| 12                    | 0       | 200                 | 0,98  | 1,0                                   | 6751                                  | 176     | 2,0                   | 0,0                 | 0,0                   | 45,1                | 54,9                    |
| 13                    | 0       | 200                 | 0,97  | 1,0                                   | 6757                                  | 192     | 2,5                   | 2,3                 | 7,2                   | 42,5                | 48,0                    |
| 14                    | 0       | 199                 | 0,97  | 1,0                                   | 6710                                  | 207     | 1,9                   | 0,0                 | 0,0                   | 45,0                | 55,0                    |
| 15                    | 0       | 200                 | 0,98  | 1,0                                   | 6771                                  | 222     | 6,7                   | 3,4                 | 13,2                  | 43,3                | 40,2                    |
| 16                    | 0       | 200                 | 0,98  | 1,0                                   | 6737                                  | 237     | 7,9                   | 2,9                 | 12,8                  | 42,1                | 42,2                    |
| 17                    | 0       | 199                 | 0,98  | 1,0                                   | 6717                                  | 252     | 6,3                   | 3,6                 | 11,7                  | 43,9                | 40,8                    |
| 18                    | 0       | 198                 | 0,98  | 1,0                                   | 6764                                  | 267     | 7,3                   | 3,3                 | 11,9                  | 41,5                | 43,4                    |
| 19                    | 0       | 200                 | 0,97  | 1,0                                   | 6724                                  | 282     | 7,1                   | 3,4                 | 12,2                  | 43,1                | 41,4                    |
| 20                    | 0       | 200                 | 0,98  | 1,0                                   | 6757                                  | 297     | 7,0                   | 3,3                 | 11,6                  | 41,2                | 43,9                    |
| 21                    | 0       | 200                 | 0,97  | 1,0                                   | 6764                                  | 312     | 6,9                   | 3,5                 | 11,9                  | 42,4                | 42,2                    |
| 22                    | 0       | 199                 | 0,98  | 1,0                                   | 6751                                  | 327     | 7,8                   | 3,0                 | 11,9                  | 38,8                | 46,3                    |
| 23                    | 0       | 200                 | 0,98  | 1,0                                   | 6778                                  | 342     | 41,5                  | 2,1                 | 22,8                  | 18,0                | 57,2                    |
| 24                    | 0       | 201                 | 0,98  | 1,0                                   | 6744                                  | 357     | 58,8                  | 1,0                 | 24,7                  | 9,8                 | 64,5                    |
| 25                    | 0       | 250                 | 0,98  | 1,0                                   | 6764                                  | 372     | 47,7                  | 1,6                 | 24,0                  | 14,4                | 59,9                    |

**Tabelle 73: Datentabelle der Hydrierung von Allylalkohol an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                       |         |   |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| Datum - Startzeit     |         | 11-28-2008 - 17:57:37   |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Versuchsnummer        |         | 1350  |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,7   |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Katalyse mit AyOH = 1 ml h <sup>-1</sup> bei 250 °C// Fortsetzung V1349 |         |                                       |                                       |         |                       |                     |                       |                     |                         |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AyOH</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 250   | 0,95    | 1,0                                   | 6798                                  | 2       | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                     |
| 2                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6764                                  | 17      | 53,0                  | 1,3                 | 24,9                  | 12,0                | 61,9                    |
| 3                     | 0       | 249   | 0,96    | 1,0                                   | 6757                                  | 32      | 54,4                  | 1,2                 | 24,2                  | 11,5                | 63,1                    |

**HYDRIERUNG VON PROPIONALDEHYD****Tabelle 74: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

|                       |         |                     |         |   |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|---------|---|--|---------|---------------------|---------------------|---|------------------------|-----------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     |         | 11-15-2008 - 11:12:19   |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Versuchsnummer        |         |                     |         | 1343  |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325   |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     |         | 230,6   |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     |         | In situ-Reduktion bei 325 °C_1h_6754 ml h <sup>-1</sup> + Katalyse mit PA 170 °C, im Setup die Einstellung für PA nicht geändert, deshalb 0,858 für Durchfluss, da dies 1 ml h <sup>-1</sup> an PA entspricht |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ]   | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 236                 | 0,98    | 1,0   | 6737   | 134     | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 170                 | 0,98    | 0,9   | 6751   | 149     | 0,0                 | 0,0                 | 0,0   | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 173                 | 1,00    | 0,9   | 6757   | 164     | 0,2                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 170                 | 1,00    | 0,9   | 6724   | 179     | 2,6                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 169                 | 0,98    | 0,9   | 6764   | 194     | 2,3                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 169                 | 0,98    | 0,9   | 6704   | 209     | 2,5                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 7                     | 0       | 170                 | 0,96    | 0,9   | 6751   | 224     | 2,5                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 8                     | 0       | 169                 | 0,96    | 0,9   | 6798   | 239     | 2,0                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 9                     | 0       | 170                 | 0,96    | 0,9   | 6791   | 254     | 2,1                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 10                    | 0       | 169                 | 1,00    | 0,9   | 6744   | 269     | 2,0                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 11                    | 0       | 169                 | 1,01    | 0,9   | 6757   | 284     | 1,9                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 12                    | 0       | 169                 | 0,98    | 0,9   | 6751   | 299     | 1,8                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |
| 13                    | 0       | 169                 | 0,97    | 0,9   | 6757   | 314     | 1,5                 | 0,0                 | 0,0   | 100,0                  | 0,0                   |

**Tabelle 75: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325.**

|                       |         |                     |  |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
|-----------------------|---------|---------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     | 11-16-2008 - 13:35:38  |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
| Versuchsnummer        |         |                     | 1344   |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
| Katalysator           |         |                     | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325  |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 0,2306   |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
| Bemerkungen           |         |                     | In situ Reduktion bei 325 °C_1h_6754 ml h <sup>-1</sup> + Katalyse mit PA 170-250 °C;<br>Fortsetzung V1343 |                                       |                                       |         |                     |                     |                       |                        |                      |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]  | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 236                 | 0,98   | 1,0                                   | 6825                                  | 1       | 0,0                 | 0                   | 0,0                   | 0,0                    | 0,0                  |
| 2                     | 1       | 250                 | 0,98   | 0,5                                   | 6836                                  | 16      | 0,1                 | 0                   | 100,0                 | 0,0                    | 0,0                  |
| 3                     | 1       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6863                                  | 31      | 0,2                 | 0                   | 100,0                 | 0,0                    | 0,0                  |
| 4                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6885                                  | 46      | 21,3                | 0                   | 57,2                  | 2,0                    | 40,8                 |
| 5                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6800                                  | 61      | 20,5                | 0                   | 57,3                  | 1,9                    | 40,8                 |
| 6                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6850                                  | 76      | 20,4                | 0                   | 57,4                  | 1,9                    | 40,8                 |
| 7                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6827                                  | 91      | 20,4                | 0                   | 57,4                  | 1,9                    | 40,7                 |
| 8                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6874                                  | 106     | 19,4                | 0                   | 57,5                  | 1,9                    | 40,7                 |
| 9                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6836                                  | 121     | 20,3                | 0                   | 57,4                  | 1,9                    | 40,7                 |
| 10                    | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6811                                  | 136     | 20,6                | 0                   | 57,4                  | 1,9                    | 40,7                 |
| 11                    | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6699                                  | 151     | 21,0                | 0                   | 57,5                  | 1,9                    | 40,6                 |
| 12                    | 0       | 249                 | 0,98   | 1,0                                   | 6658                                  | 166     | 18,7                | 0                   | 57,7                  | 1,7                    | 40,6                 |
| 13                    | 0       | 250                 | 0,98   | 1,0                                   | 6681                                  | 181     | 18,3                | 0                   | 57,7                  | 1,7                    | 40,6                 |
| 14                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6676                                  | 196     | 18,1                | 0                   | 58,0                  | 1,6                    | 40,4                 |
| 15                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6656                                  | 211     | 17,1                | 0                   | 58,1                  | 1,6                    | 40,3                 |
| 16                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6665                                  | 226     | 17,5                | 0                   | 58,1                  | 1,6                    | 40,3                 |
| 17                    | 0       | 251                 | 0,97   | 1,0                                   | 6694                                  | 241     | 16,3                | 0                   | 58,2                  | 1,5                    | 40,3                 |

**Tabelle 76: Datentabelle der Hydrierung von Propionaldehyd an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |          | 11-17-2008 - 11:49:30   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
|-----------------------|----------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---------------------|---|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |          | 1345  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysator           |          | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250  |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |          | 230,5   |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| Bemerkungen           |          | Reduktion 325 °C 1h H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> ; Oxidation 250 °C 15 min O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> ; Katalyse mit Propionaldehyd bei 170-250 °C |         |                                       |  |         |                     |                     |   |                        |                       |
| GC                    | By-pas s | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>PA</sub> [%] | S <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AlOH</sub> [%] |
| 1                     | 1        | 169   | 0,98    | 1,0                                   | 6798   | 36      | 0,0                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 2                     | 1        | 168   | 0,98    | 1,0                                   | 6764   | 51      | 0,0                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 3                     | 1        | 168   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 66      | 0,0                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 4                     | 1        | 168   | 0,97    | 1,0                                   | 6757   | 81      | 0,3                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 5                     | 0        | 168   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 96      | 3,4                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 6                     | 0        | 168   | 1,01    | 1,0                                   | 6784   | 111     | 3,5                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 7                     | 0        | 169   | 0,93    | 1,0                                   | 6791   | 126     | 3,0                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 8                     | 0        | 169   | 0,95    | 1,0                                   | 6771   | 141     | 2,7                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 9                     | 0        | 168   | 0,96    | 1,0                                   | 6784   | 156     | 3,6                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 10                    | 0        | 169   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 171     | 2,2                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 11                    | 0        | 168   | 0,95    | 1,0                                   | 6771   | 186     | 2,5                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 12                    | 0        | 167   | 1,01    | 1,0                                   | 6764   | 201     | 2,1                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 13                    | 0        | 168   | 0,94    | 1,0                                   | 6744   | 216     | 1,8                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 14                    | 0        | 168   | 0,95    | 1,0                                   | 6710   | 231     | 2,3                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 15                    | 0        | 168   | 1,01    | 1,0                                   | 6764   | 246     | 1,8                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 16                    | 0        | 168   | 0,95    | 1,0                                   | 6751   | 261     | 2,2                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 17                    | 0        | 168   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 276     | 2,3                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 18                    | 0        | 168   | 0,97    | 1,0                                   | 6737   | 291     | 1,8                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 19                    | 0        | 198   | 0,95    | 1,0                                   | 6757   | 306     | 9,4                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 20                    | 0        | 199   | 0,94    | 1,0                                   | 6717   | 321     | 8,2                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 21                    | 0        | 199   | 1,01    | 1,0                                   | 6751   | 336     | 9,4                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 22                    | 0        | 199   | 0,97    | 1,0                                   | 6751   | 351     | 8,0                 | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 23                    | 0        | 199   | 0,96    | 1,0                                   | 6757   | 366     | 11,4                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 24                    | 0        | 199   | 1,01    | 1,0                                   | 6757   | 381     | 10,3                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 25                    | 0        | 248   | 1,01    | 1,0                                   | 6757   | 396     | 46,6                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 26                    | 0        | 249   | 0,98    | 1,0                                   | 6751   | 411     | 54,5                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 27                    | 0        | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6744   | 426     | 58,7                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 28                    | 0        | 248   | 0,98    | 1,0                                   | 6757   | 441     | 57,7                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 29                    | 0        | 248   | 1,00    | 1,0                                   | 6757   | 456     | 58,1                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |
| 30                    | 0        | 248   | 1,01    | 1,0                                   | 6757   | 471     | 62,9                | 0                   | 0   | 100                    | 0                     |

**KINETISCHE UNTERSUCHUNG****Tabelle 77: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

| Datum - Startzeit     |         | 01-04-2007 - 12:22:54  |         |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1124   |         |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |         |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 30,3   |         |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex-situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Kinetische Messung |         |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 251  | 1,03    | 1,0                                   | 6057                                  | 1       | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 5991                                  | 16      | 0,0                 | 0,0                   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6005                                  | 31      | 0,2                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6002                                  | 46      | 0,2                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 5996                                  | 61      | 0,2                 | 0,0                   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 6                     | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6049                                  | 76      | 36,7                | 3,2                   | 51,7                | 8,8                    | 36,3                  |
| 7                     | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6012                                  | 91      | 25,9                | 1,6                   | 55,1                | 4,3                    | 38,9                  |
| 8                     | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5984                                  | 106     | 20,3                | 1,1                   | 56,3                | 2,8                    | 39,7                  |
| 9                     | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 5998                                  | 121     | 18,4                | 0,9                   | 57,0                | 2,3                    | 39,8                  |
| 10                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5991                                  | 136     | 16,1                | 0,8                   | 57,5                | 1,9                    | 39,8                  |
| 11                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5991                                  | 151     | 14,9                | 0,7                   | 57,8                | 1,7                    | 39,7                  |
| 12                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6009                                  | 166     | 14,6                | 0,7                   | 58,2                | 1,7                    | 39,5                  |
| 13                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6009                                  | 181     | 13,8                | 0,7                   | 58,5                | 1,5                    | 39,3                  |
| 14                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6009                                  | 196     | 13,5                | 0,6                   | 58,6                | 1,5                    | 39,3                  |
| 15                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6018                                  | 211     | 13,5                | 0,6                   | 58,7                | 1,5                    | 39,2                  |
| 16                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6000                                  | 226     | 13,2                | 0,6                   | 59,0                | 1,4                    | 39,0                  |
| 17                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6029                                  | 241     | 12,5                | 0,6                   | 59,0                | 1,4                    | 39,1                  |
| 18                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6009                                  | 256     | 12,5                | 0,6                   | 59,1                | 1,4                    | 38,9                  |
| 19                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5969                                  | 271     | 12,0                | 0,6                   | 59,2                | 1,3                    | 38,9                  |
| 20                    | 0       | 250  | 0,98    | 1,0                                   | 6012                                  | 286     | 12,3                | 0,6                   | 59,3                | 1,3                    | 38,8                  |
| 21                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 5993                                  | 301     | 12,2                | 0,6                   | 59,3                | 1,3                    | 38,8                  |
| 22                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 5993                                  | 316     | 12,1                | 0,6                   | 59,5                | 1,3                    | 38,7                  |
| 23                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6035                                  | 331     | 14,9                | 0,5                   | 58,5                | 1,5                    | 39,5                  |
| 24                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5992                                  | 346     | 13,9                | 0,5                   | 58,6                | 1,4                    | 39,5                  |
| 25                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6015                                  | 361     | 13,8                | 0,5                   | 58,7                | 1,4                    | 39,5                  |
| 26                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6030                                  | 376     | 13,8                | 0,5                   | 58,7                | 1,4                    | 39,5                  |
| 27                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6017                                  | 391     | 14,5                | 0,5                   | 58,6                | 1,4                    | 39,5                  |
| 28                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6012                                  | 406     | 17,9                | 0,4                   | 57,8                | 1,6                    | 40,3                  |
| 29                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6019                                  | 421     | 17,2                | 0,4                   | 57,8                | 1,6                    | 40,2                  |
| 30                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 5997                                  | 436     | 17,5                | 0,4                   | 57,7                | 1,6                    | 40,3                  |
| 31                    | 0       | 251  | 0,96    | 1,0                                   | 6008                                  | 451     | 17,4                | 0,4                   | 57,8                | 1,6                    | 40,3                  |
| 32                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6035                                  | 466     | 18,4                | 0,0                   | 57,9                | 1,7                    | 40,4                  |
| 33                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6015                                  | 481     | 22,7                | 0,3                   | 57,1                | 1,8                    | 40,8                  |
| 34                    | 0       | 251  | 0,97    | 1,0                                   | 6021                                  | 496     | 20,0                | 0,0                   | 57,3                | 1,7                    | 41,0                  |
| 35                    | 0       | 251  | 0,98    | 1,0                                   | 6008                                  | 511     | 22,5                | 0,0                   | 57,3                | 1,8                    | 41,0                  |
| 36                    | 0       | 251  | 1,00    | 1,0                                   | 5997                                  | 526     | 21,5                | 0,3                   | 57,1                | 1,7                    | 40,8                  |

**Tabelle 78: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 5Ag/SiO<sub>2</sub>-IW R325 O250.**

|                       |         |                     |  |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Datum - Startzeit     |         |                     | 01-05-2007 - 08:25:09  |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Versuchsnummer        |         |                     | 1125   |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         |                     | 5Ag/SiO <sub>2</sub> -IW R325 O250   |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         |                     | 30,3   |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         |                     | ex situ-Red. 325 °C 1h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // ex situ-Ox. 250 °C 15 min/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 0,1 MPa // Kinetische Messung |                                       |                                       |         |                     |                       |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa]  | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H2</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C2C3</sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 236                 | 0,98   | 1,0                                   | 6825                                  | 1       | 0,0                 | 0                     | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250                 | 0,98   | 0,5                                   | 6836                                  | 16      | 0,1                 | 0                     | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6863                                  | 31      | 0,2                 | 0                     | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6885                                  | 46      | 21,3                | 0                     | 57,2                | 2,0                    | 40,8                  |
| 5                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6800                                  | 61      | 20,5                | 0                     | 57,3                | 1,9                    | 40,8                  |
| 6                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6850                                  | 76      | 20,4                | 0                     | 57,4                | 1,9                    | 40,8                  |
| 7                     | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6827                                  | 91      | 20,4                | 0                     | 57,4                | 1,9                    | 40,7                  |
| 8                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6874                                  | 106     | 19,4                | 0                     | 57,5                | 1,9                    | 40,7                  |
| 9                     | 0       | 251                 | 0,97   | 0,5                                   | 6836                                  | 121     | 20,3                | 0                     | 57,4                | 1,9                    | 40,7                  |
| 10                    | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6811                                  | 136     | 20,6                | 0                     | 57,4                | 1,9                    | 40,7                  |
| 11                    | 0       | 251                 | 0,98   | 0,5                                   | 6699                                  | 151     | 21,0                | 0                     | 57,5                | 1,9                    | 40,6                  |
| 12                    | 0       | 249                 | 0,98   | 1,0                                   | 6658                                  | 166     | 18,7                | 0                     | 57,7                | 1,7                    | 40,6                  |
| 13                    | 0       | 250                 | 0,98   | 1,0                                   | 6681                                  | 181     | 18,3                | 0                     | 57,7                | 1,7                    | 40,6                  |
| 14                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6676                                  | 196     | 18,1                | 0                     | 58,0                | 1,6                    | 40,4                  |
| 15                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6656                                  | 211     | 17,1                | 0                     | 58,1                | 1,6                    | 40,3                  |
| 16                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,0                                   | 6665                                  | 226     | 17,5                | 0                     | 58,1                | 1,6                    | 40,3                  |
| 17                    | 0       | 251                 | 0,97   | 1,0                                   | 6694                                  | 241     | 16,3                | 0                     | 58,2                | 1,5                    | 40,3                  |
| 18                    | 0       | 250                 | 0,98   | 1,0                                   | 6723                                  | 256     | 18,0                | 0                     | 58,2                | 1,6                    | 40,2                  |
| 19                    | 0       | 250                 | 0,97   | 1,0                                   | 6674                                  | 271     | 16,2                | 0                     | 58,3                | 1,5                    | 40,2                  |
| 20                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,5                                   | 6566                                  | 286     | 16,8                | 0                     | 58,2                | 1,5                    | 40,3                  |
| 21                    | 0       | 251                 | 0,98   | 1,5                                   | 6496                                  | 301     | 16,0                | 0                     | 58,4                | 1,5                    | 40,2                  |
| 22                    | 0       | 251                 | 0,97   | 1,5                                   | 6525                                  | 316     | 14,9                | 0                     | 58,8                | 1,4                    | 39,8                  |
| 23                    | 0       | 251                 | 0,97   | 1,5                                   | 6512                                  | 331     | 15,9                | 0                     | 58,5                | 1,4                    | 40,1                  |
| 24                    | 0       | 250                 | 0,98   | 1,5                                   | 6566                                  | 346     | 15,0                | 0                     | 58,5                | 1,4                    | 40,1                  |
| 25                    | 0       | 250                 | 0,98   | 1,5                                   | 6536                                  | 361     | 15,1                | 0                     | 58,6                | 1,4                    | 40,0                  |
| 26                    | 0       | 251                 | 0,97   | 2,0                                   | 6313                                  | 376     | 14,7                | 0                     | 59,1                | 1,3                    | 39,6                  |
| 27                    | 0       | 251                 | 0,98   | 2,0                                   | 6334                                  | 391     | 15,1                | 0                     | 59,2                | 1,4                    | 39,5                  |
| 28                    | 0       | 250                 | 0,98   | 2,0                                   | 6341                                  | 406     | 14,9                | 0                     | 58,8                | 1,3                    | 39,8                  |
| 29                    | 0       | 251                 | 0,98   | 2,0                                   | 6350                                  | 421     | 13,6                | 0                     | 58,8                | 1,3                    | 39,9                  |

## 7.6 Datensätze der 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren

In den folgenden Tabellen sind die experimentell gemessenen Daten der Hydrierung von Acrolein an den verschiedenen 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW-Katalysatoren zusammengestellt.

Hydrierung von Acrolein:

| Katalysator                                       | Versuchsnummer | Einwaage | Seite   |
|---|----------------|----------|---------|
| 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200           | V1204          | 230,6 mg | 149     |
| 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200 O170 R200 | V1215, V1218   | 230,5 mg | 149-150 |
| 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R500           | V1226          | 230,6 mg | 150     |
| 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200 O170 R500 | V1222          | 230,6 mg | 151     |

### HYDRIERUNG VON ACROLEIN

**Tabelle 79: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R200.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-14-2007 - 09:09:00   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1204  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,8   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | in situ-Red. 200 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 2 MPa / Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AYOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 1,97    | 1,0                                   | 6737   | 13      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 247   | 1,97    | 1,0                                   | 6791   | 28      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 249   | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 43      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 0       | 249   | 1,97    | 1,0                                   | 6764   | 58      | 4,4                 | 6,0   | 67,9                | 4,9                    | 21,2                  |
| 5                     | 0       | 249   | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 73      | 4,6                 | 6,0   | 67,5                | 5,5                    | 21,0                  |
| 6                     | 0       | 248   | 1,98    | 1,0                                   | 6751   | 88      | 4,6                 | 6,1   | 67,6                | 5,2                    | 21,1                  |
| 7                     | 0       | 249   | 1,98    | 1,0                                   | 6744   | 103     | 4,7                 | 6,0   | 67,2                | 5,5                    | 21,3                  |
| 8                     | 0       | 248   | 1,97    | 1,0                                   | 6771   | 118     | 4,5                 | 6,1   | 67,2                | 5,4                    | 21,3                  |
| 9                     | 0       | 249   | 1,96    | 1,0                                   | 6791   | 133     | 4,4                 | 6,0   | 67,5                | 5,1                    | 21,4                  |

**Tabelle 80: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R200 O170 R200.**

| Datum - Startzeit     |         | 08-29-2007 - 08:26:02   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1215  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200 O170 R200   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Ox. 170 °C/ in situ-Red. 200 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 2 MPa / Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AYOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 167   | 1,73    | 1,1                                   | 6784   | 12      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 167   | 1,98    | 1,0                                   | 6724   | 27      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 167   | 1,97    | 1,0                                   | 6771   | 42      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 169   | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 57      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 168   | 1,98    | 1,0                                   | 6731   | 72      | 0,2                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 6  | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6798   | 342     | 11,9                | 0,0   | 77,3                | 1,5                    | 21,2                  |
| 7  | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6778   | 357     | 11,3                | 0,0   | 75,7                | 1,6                    | 22,7                  |
| 8  | 0       | 246                 | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 372     | 11,0                | 2,0   | 72,4                | 1,6                    | 23,9                  |
| 9  | 0       | 247                 | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 387     | 10,5                | 2,1   | 72,1                | 1,7                    | 24,0                  |
| 10 | 0       | 247                 | 1,98    | 1,0                                   | 6737   | 402     | 10,3                | 2,1   | 71,2                | 1,8                    | 24,8                  |
| 11 | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 417     | 9,9                 | 2,2   | 70,5                | 1,9                    | 25,4                  |
| 12 | 0       | 247                 | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 432     | 9,6                 | 2,3   | 70,3                | 2,0                    | 25,5                  |
| 13 | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6784   | 447     | 9,3                 | 2,3   | 69,9                | 2,0                    | 25,8                  |
| 14 | 0       | 247                 | 1,97    | 1,0                                   | 6764   | 462     | 9,1                 | 2,3   | 69,5                | 2,0                    | 26,1                  |
| 15 | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6771   | 477     | 9,0                 | 2,3   | 69,1                | 2,1                    | 26,4                  |
| 16 | 0       | 246                 | 1,98    | 1,0                                   | 6751   | 492     | 9,0                 | 2,3   | 68,9                | 2,1                    | 26,6                  |
| 17 | 0       | 246                 | 1,97    | 1,0                                   | 6704   | 507     | 8,8                 | 2,4   | 68,5                | 2,2                    | 26,9                  |

**Tabelle 81: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R200 O170 R200.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-03-2007 - 10:41:23   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1218  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R200 O170 R200   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Ox. 170 °C/ in situ-Red. 200 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 6754 ml h <sup>-1</sup> / 2 MPa / Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 247   | 1,96    | 1,2                                   | 6757   | 1       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 245   | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 16      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 247   | 1,97    | 1,0                                   | 6764   | 31      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 246   | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 46      | 0,4                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 246   | 1,98    | 1,0                                   | 6764   | 61      | 11,4                | 2,9   | 69,0                | 2,1                    | 25,9                  |
| 6                     | 0       | 245   | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 76      | 9,8                 | 2,8   | 68,2                | 2,3                    | 26,7                  |
| 7                     | 0       | 246   | 1,97    | 1,0                                   | 6764   | 91      | 9,1                 | 2,8   | 67,6                | 2,4                    | 27,2                  |
| 8                     | 0       | 245   | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 106     | 8,7                 | 2,9   | 67,5                | 2,5                    | 27,1                  |
| 9                     | 0       | 246   | 1,98    | 1,0                                   | 6784   | 121     | 8,5                 | 2,9   | 67,3                | 2,5                    | 27,2                  |
| 10                    | 0       | 246   | 1,97    | 1,0                                   | 6791   | 136     | 8,3                 | 3,0   | 66,8                | 2,7                    | 27,5                  |
| 11                    | 0       | 247   | 1,98    | 1,0                                   | 6771   | 151     | 8,3                 | 3,0   | 66,9                | 2,7                    | 27,4                  |
| 12                    | 0       | 248   | 1,97    | 1,0                                   | 6764   | 166     | 8,3                 | 3,1   | 66,5                | 2,8                    | 27,7                  |
| 13                    | 0       | 246   | 1,98    | 1,0                                   | 6744   | 181     | 8,3                 | 3,2   | 66,2                | 2,8                    | 27,8                  |
| 14                    | 0       | 246   | 1,97    | 1,0                                   | 6731   | 196     | 8,4                 | 3,3   | 65,9                | 2,9                    | 27,9                  |

**Tabelle 82: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-13-2007 - 08:25:24   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|---|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1226  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 2 Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R500  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 0,2305  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 500 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 1 bar // 20 bar / Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]   | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 249   | 2,0     | 0,0                                   | 6724   | 17      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 250   | 2,0     | -0,1                                  | 6737   | 32      | 8,7                 | 0,0   | 0,0                 | 100,0                  | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 247   | 2,0     | 1,0                                   | 6764   | 47      | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 250   | 2,0     | 1,0                                   | 6791   | 62      | 0,5                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 1       | 249   | 2,0     | 1,0                                   | 6771   | 77      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |

| GC | By-pass | T <sub>R</sub> [°C] | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
|----|---------|---------------------|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 6  | 1       | 250                 | 2,0     | 1,0                                   | 6751   | 92      | 0,4                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 7  | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6791   | 332     | 3,9                 | 7,5   | 66,8                | 10,9                   | 14,7                  |
| 8  | 0       | 250                 | 2,0     | 1,0                                   | 6737   | 347     | 3,9                 | 7,5   | 66,9                | 10,8                   | 14,7                  |
| 9  | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6791   | 362     | 4,0                 | 7,7   | 66,6                | 10,9                   | 14,8                  |
| 10 | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6764   | 377     | 4,0                 | 7,6   | 66,7                | 10,8                   | 14,9                  |
| 11 | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6771   | 392     | 4,1                 | 7,6   | 66,8                | 10,8                   | 14,8                  |
| 12 | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6710   | 407     | 4,2                 | 7,7   | 66,9                | 10,7                   | 14,7                  |
| 13 | 0       | 248                 | 2,0     | 1,0                                   | 6731   | 422     | 4,2                 | 7,6   | 67,0                | 10,6                   | 14,8                  |
| 14 | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6737   | 437     | 4,3                 | 7,6   | 67,0                | 10,7                   | 14,7                  |
| 15 | 0       | 249                 | 2,0     | 1,0                                   | 6771   | 452     | 4,3                 | 7,7   | 66,7                | 10,8                   | 14,8                  |

**Tabelle 83: Datentabelle der Hydrierung von Acrolein an 2Ag/TiO<sub>2</sub>-IW R500 O170 R500.**

| Datum - Startzeit     |         | 09-06-2007 - 08:29:49  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
|-----------------------|---------|--|---------|---------------------------------------|--|---------|---------------------|---|---------------------|------------------------|-----------------------|
| Versuchsnummer        |         | 1222   |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysator           |         | 2Ag/TiO <sub>2</sub> -IW T120 C400 R500 O170 R500  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Katalysatormasse [mg] |         | 230,6  |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| Bemerkungen           |         | ex situ-Red. 500 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 1 bar // ex-situ-Ox. 170 °C 2 h/ O <sub>2</sub> = 91,21 ml min <sup>-1</sup> / ca. 1 bar // ex situ-Red. 500 °C 3h/ H <sub>2</sub> = 215,45 ml min <sup>-1</sup> / ca. 1 bar // 20 bar / Acrolein = 1 ml h <sup>-1</sup> / T = 250 °C |         |                                       |  |         |                     |   |                     |                        |                       |
| GC                    | By-pass | T <sub>R</sub> [°C]  | p [MPa] | V <sub>AC</sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | V <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml h <sup>-1</sup> ] | t [min] | U <sub>AC</sub> [%] | S <sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub></sub> [%] | S <sub>PA</sub> [%] | S <sub>n-PrO</sub> [%] | S <sub>AyOH</sub> [%] |
| 1                     | 1       | 239  | 2,00    | 1,0                                   | 6757   | 9       | 0,0                 | 0,0   | 0,0                 | 0,0                    | 0,0                   |
| 2                     | 1       | 244  | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 24      | 0,1                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 3                     | 1       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6791   | 39      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 4                     | 1       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6778   | 54      | 0,3                 | 0,0   | 100,0               | 0,0                    | 0,0                   |
| 5                     | 0       | 244  | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 69      | 19,7                | 5,7   | 55,7                | 7,2                    | 31,3                  |
| 6                     | 0       | 246  | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 84      | 18,4                | 5,6   | 55,4                | 7,3                    | 31,6                  |
| 7                     | 0       | 244  | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 99      | 17,5                | 5,8   | 55,4                | 7,6                    | 31,2                  |
| 8                     | 0       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6764   | 114     | 16,6                | 5,9   | 55,2                | 8,1                    | 30,9                  |
| 9                     | 0       | 244  | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 129     | 15,6                | 6,1   | 55,0                | 8,4                    | 30,5                  |
| 10                    | 0       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6724   | 144     | 15,0                | 6,4   | 54,7                | 8,8                    | 30,1                  |
| 11                    | 0       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6717   | 159     | 33,9                | 2,2   | 17,8                | 10,3                   | 69,8                  |
| 12                    | 0       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6704   | 174     | 13,7                | 6,8   | 54,7                | 9,4                    | 29,1                  |
| 13                    | 0       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6804   | 189     | 13,2                | 6,9   | 54,6                | 9,8                    | 28,7                  |
| 14                    | 0       | 246  | 1,98    | 1,0                                   | 6771   | 204     | 12,8                | 7,2   | 54,5                | 10,2                   | 28,1                  |
| 15                    | 0       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6737   | 219     | 12,3                | 7,2   | 54,6                | 10,4                   | 27,7                  |
| 16                    | 0       | 244  | 1,98    | 1,0                                   | 6731   | 234     | 11,9                | 7,6   | 54,3                | 10,8                   | 27,2                  |
| 17                    | 0       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6744   | 249     | 11,3                | 7,6   | 54,4                | 11,1                   | 26,9                  |
| 18                    | 0       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6771   | 264     | 11,0                | 7,7   | 54,6                | 11,3                   | 26,4                  |
| 19                    | 0       | 246  | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 279     | 10,7                | 7,9   | 54,4                | 11,7                   | 26,0                  |
| 20                    | 0       | 245  | 1,97    | 1,0                                   | 6804   | 294     | 10,2                | 8,1   | 54,3                | 11,9                   | 25,6                  |
| 21                    | 0       | 246  | 1,97    | 1,0                                   | 6757   | 309     | 9,9                 | 8,2   | 54,4                | 12,2                   | 25,2                  |
| 22                    | 0       | 244  | 1,97    | 1,0                                   | 6751   | 324     | 9,6                 | 8,4   | 54,5                | 12,4                   | 24,7                  |
| 23                    | 0       | 245  | 1,98    | 1,0                                   | 6757   | 339     | 9,3                 | 8,5   | 54,4                | 12,8                   | 24,3                  |



## 8. Literatur

- <sup>1</sup> P. Kripylo, K. P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**, 1. Aufl., S. 5.
- <sup>2</sup> Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York, **1995**, 101. Aufl., S. 197.
- <sup>3</sup> M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, A. Scheybal, B. Steinhauer, M. Hävecker, R. Födisch, D. Hönicke, R. Schlögl, P. Claus, *Catal. Comm.*, **2005**, 6(5), 371.
- <sup>4</sup> M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, 218, 405.
- <sup>5</sup> P. Claus, Y. Önal, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Vol. 8, Ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, 2. Aufl., 3308.
- <sup>6</sup> F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **2002**, 211, 398.
- <sup>7</sup> M. Bron, D. Teschner, U. Wild, B. Steinhauer, A. Knop-Gericke, C. Volckmar, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *Appl. Catal. A*, **2008**, 341, 127.
- <sup>8</sup> L. E. Murillo, J. G. Chen, *Surf. Sci.*, **2008**, 602(4), 919.
- <sup>9</sup> B. Coq, F. Figueras, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *Catal. Lett.*, **1993**, 22, 189.
- <sup>10</sup> R. B. Grant, R. M. Lambert, *J. Cat.*, **1985**, 92(2), 364.
- <sup>11</sup> R. M. Lambert, F. J. Williams, R. L. Cropley, A. Palermo, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 228(1-2), 27.
- <sup>12</sup> F. Haass, M. Bron, H. Fuess, P. Claus, *Appl. Catal. A*, **2007**, 318, 9.
- <sup>13</sup> P. Claus, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 51.
- <sup>14</sup> G. Lee, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B*, **1995**, 51(11), 7250.
- <sup>15</sup> G. Lee, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62(3), 1651.
- <sup>16</sup> M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, F. Jentoft, J. Hohmeyer, C. Volckmar, B. Steinhauer, R. Schlögl, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3559.
- <sup>17</sup> P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2766.
- <sup>18</sup> W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5709.
- <sup>19</sup> P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke and D. Hönicke, *Appl. Catal. A: General*, **1997**, 165, 429.

- 20 K.M. Neyman, K.H. Lim, Z.-X. Chen, L.V. Moskaleva, A. Bayer, A. Reindl, D. Borgmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3470.
- 21 A. B. Mohammad, K. H. Lim, I. V. Yudanov, K. M. Neyman, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1247.
- 22 K. M. Neyman, A. B. Mohammad, K. H. Lim, I. V. Yudanov, M. Bron, P. Claus, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, eingereicht.
- 23 G. R. Meima, L. M. Knijf, A. J. van Dillen, J. W. Geus, J. E. Bongaarts, F. R. Buren, K. Delcour, *Catal. Today*, **1987**, 1(1-2), 117.
- 24 L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **1987**, 31(2), 291.
- 25 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, S. 615.
- 26 P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1998**, 40, 81.
- 27 P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. A*, **2005**, 292, 1.
- 28 R. Hirschl, A. Eichler, J. Hafner, *J. Catal.*, **2004**, 226(2), 273.
- 29 T. Miura, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6809.
- 30 D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(4), 1316.
- 31 D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(33), 5279.
- 32 M. Kreich, P. Claus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7800.
- 33 A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Murzin, *Org. Process Res. Dev.*, **2004**, 8, 341.
- 34 I. Horiuti, M. Polanyi, *Transaction of the Faraday Society*, **1934**, 30, 1164.
- 35 M. E. Chiu, D. J. Watson, G. Kyriakou, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 7692.
- 36 M. Bron, D. Teschner, A. Knop-Gericke, B. Steinhauer, A. Scheybal, M. Hävecker, D. Wang, R. Födisch, D. Hönicke, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *J. Catal.*, **2005**, 234, 37.
- 37 B. C. Khanra, Y. Jugnet, J. C. Bertolini, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 208(1-2), 167.
- 38 Th. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, **2001**, 66(2-4), 381.
- 39 R.J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *CATTECH*, **2001**, 5(1), 36.

- 40 S. V. Lebedev, G. G. Kobliansky, A. O. Yakubchik, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1925**, 127, 417.
- 41 F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, **1995**, 152(2), 217.
- 42 M.G. Musolino, P. De Maio, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 208(1-2), 219.
- 43 S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **2006**, 243(1), 108.
- 44 J. Hájek, N. Kumar, D. Francová, I. Paseka, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. Tech.*, **2004**, 27(12), 1290.
- 45 L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, *J. Mol. Catal. A*, **1996**, 105(3), 93.
- 46 G. Neri, L. Bonaccorsi, L. Mercadante, and S. Galvagno, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 3554.
- 47 P. Sautet, *Top. Catal.*, **2000**, 13(3), 213.
- 48 M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller, R.E. Stickney, *Surf. Sci.*, **1974**, 46, 358.
- 49 B. E. Hayden, C. L. A. Lamont, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 160(3), 331.
- 50 J. M. Campbell, C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **1991**, 259, 1.
- 51 L. Barrio, P. Liu, J. A. Rodríguez, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 164715.
- 52 A. Corma, M. Boronat, S. González, F. Illas, *Chem. Commun.*, **2007**, 32, 3371.
- 53 M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.*, **1997**, 166, 25.
- 54 M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *Appl. Catal.*, **1997**, 163, 111.
- 55 P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122(46), 11430.
- 56 C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Catal.*, **2003**, 213(1), 86.
- 57 M. A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.*, **1989**, 115, 65.
- 58 D. G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc, P. Gallezot, *J. Catal.*, **1991**, 131(2), 401.
- 59 P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard, *Catal. Lett.*, **1990**, 5(2), 169.
- 60 G. Li, T. Li, Y. Xu, *Chem. Comm.*, **1996**, 4, 497.
- 61 U. K. Singh, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A*, **2001**, 231, 1.
- 62 S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **2006**, 243, 131.
- 63 M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, P. Claus, M. Wollny, N. Oldenburg, *Chem. Ing. Tech.*, **2006**, 78(7), 923.
- 64 M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, 30(4), 48.

- <sup>65</sup> A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, *Surf. Sci. Catal.*, **1988**, *41*, 171.
- <sup>66</sup> T. Uchijima, *Catal. Today*, **1996**, *28(1-2)*, 105.
- <sup>67</sup> Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. M. J. He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, *216(1)*, 107.
- <sup>68</sup> M. A. Vannice, *Top. Catal.*, **1997**, *4*, 241.
- <sup>69</sup> A. M. Ruppert, T. Paryjczak, *Appl. Catal. A*, **2007**, *320*, 80.
- <sup>70</sup> D. R. Short, A. N. Mansour, J. W., Jr. Cook, D. E. Sayers, J. R. Katzer, *J. Catal.*, **1983**, *82*, 299.
- <sup>71</sup> A. B. da Silva, E. Jordão, M. J. Mendes, P. Fouilloux, *Appl. Catal. A*, **1997**, *148*, 253.
- <sup>72</sup> F. Coloma, J. M. Coronado, C. H. Rochester, J. A. Anderson, *Catal. Lett.*, **1998**, *51*, 155.
- <sup>73</sup> P. Reyes, M. C. Aguirre, I. Melian-Cabrera, M. Lopez Granados, J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **2002**, *208(1)*, 229.
- <sup>74</sup> P. Claus, M. Lucas, H. Muenzner, DE 19533578, **1996**.
- <sup>75</sup> G. F. Santori, M. L. Casella, O. A. Ferretti, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *186*, 223.
- <sup>76</sup> J. Haubrich, D. Lofferda, F. Delbecq, P. Sautet, A. Krupski, C. Becker, K. Wandelt, *NIC Series*, **2006**, *32*, 75.
- <sup>77</sup> L.E. Murillo, A.M. Goda, J.G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129(22)*, 7101.
- <sup>78</sup> G. H. Van de Griendt, K. E. Marple, L. M. Peters (Shell Development Co.), US 2318033, **1943**.
- <sup>79</sup> W. Foerst, *Ulmans Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 3, 3. Auflage, Urban & Schwarzberg München-Berlin, **1953**, S. 315.
- <sup>80</sup> R. L. Rowton (Jefferson Chemical Company, Inc.), US 3238264, **1966**.
- <sup>81</sup> A. M. Delgado, J. V. Sinisterra, *Reac Kin Cata Lett*, **1992**, *47(2)*, 293.
- <sup>82</sup> H. B. Scholte (Stamicarbon B. V.), EP 182446, **1986**.
- <sup>83</sup> H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2007**, S. 330.
- <sup>84</sup> P. Hayden, W. Featherstone, J. E. Lloyd, (Imperial Chemical Industries Ltd.), DE 2037179, **1971**.
- <sup>85</sup> M. Saihata, H. Uchida (Showa Denko K. K., Japan), WO 2004078697, **2004**.
- <sup>86</sup> H. Maruta, C. Otagawa, (Showa Denko K. K., Japan), WO 2007089036, **2007**.
- <sup>87</sup> H. Brendlein, (Degussa), DE 858247, **1952**.
- <sup>88</sup> T. H. Vanderspurt, (Celanese), DE 2734811, **1978**.

- 89 T. H. Vanderspurt, (Celanese), US 4127508, **1978**.
- 90 P. Claus, B. Lücke, K. Schrödter, *CIT*, **1994**, 66(7), 967.
- 91 T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponc, *J. Catal.*, **1995**, 151(2), 431-8.
- 92 Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti, *J. Catal.*, **1986**, 102(1), 190.
- 93 Y. Nitta, T. Kato, T. Imanaka, *Surface Science and Catalysis*, **1993**, 78, 83.
- 94 H. Brendlein (DEGUSSA), DE 858247, **1952**.
- 95 H. Brendlein (DEGUSSA), DE 888691, **1971**.
- 96 P. N. Rylander, D. R. Steele, (Engelhard Minerals and Chemicals Corp.), US 3655777, **1972**.
- 97 T. H. Vanderspurt (Celanese Corp., USA), US 4020116, **1977**.
- 98 T. H. Vanderspurt (Celanese Corp., USA), US 4048110, **1977**.
- 99 T. H. Vanderspurt (Celanese Corp., USA), DE 2734811, **1978**.
- 100 T. H. Vanderspurt (Celanese Corp., USA), US 4127508, **1978**.
- 101 P. D. Taylor, T. H. Vanderspurt (Celanese Corp., USA), US 4083882, **1978**.
- 102 P. D. Taylor, T. H. Vanderspurt, A. B. Conciatori (Celanese Corp., USA), US 4161616, **1979**.
- 103 R. J. Lee, D.H. Meyer, D. M. Senneke (Standard Oil Co., USA), US 4292452, **1981**.
- 104 Y. Nagase, H. Hattori, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1983**, 10, 1615.
- 105 Y. Nagase, *Ibaraki Daigaku Kogakubu Kenkyu Shuho*, **1991**, 39, 165.
- 106 C. Hoang Van, O. Zegaoui, Y. Arnaud, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 2099.
- 107 C. Hoang Van, O. Zegaoui, *Appl. Catal. A*, **1997**, 164(1-2), 91.
- 108 T. B. L. W. Marinelli, J. H. Vleeming, V. Ponc, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 1211.
- 109 B. Coq, F. Figueras, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *Catal. Lett.*, **1993**, 22(3), 189.
- 110 P. Claus in: *Catalysis of Organic Reaction. Chemical Industries Series*, R.E. Malz (Dekker, New York, **1996**), 68 Aufl., S. 419.
- 111 P. Claus, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 51.
- 112 C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1999**, 71(8), 869.
- 113 C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. & Tech.*, **2000**, 23(4), 324.

- 114 P. Claus, A. Brueckner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,  
122(46), 11430.
- 115 C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(7),  
1905.
- 116 P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bulletin*, **2004**, 37(3-4), 181.
- 117 A. Ghosh, R. Kumar, *Micro. Meso. Mater.*, **2005**, 87(1), 33.
- 118 M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77(1-2), 110.
- 119 M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. & Tech.*, **2005**, 28(8), 867.
- 120 S. Fujii, N. Osaka, M. Akita, K. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6994.
- 121 J. L. Solomon, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(24), 6241.
- 122 C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, **1998**, 31(7-8), 231.
- 123 R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **1969**, 15(2), 189.
- 124 J. E. Bailie, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*,  
**1997**, 93(24), 4389.
- 125 Y. Ji, A. M. J. van der Eerden, V. Koot, P. J. Kooyman, J. D. Meeldijk, B. M.  
Weckhuysen, D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **2005**, 234, 376.
- 126 M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *J.*  
*Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 20247.
- 127 M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B*, **2001**,  
105, 4616.
- 128 M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C.  
Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1530.
- 129 P. G. N. Mertens, J. Wahlen, X. Ye, H. Poelman, D. E. De Vos, *Catal. Lett.*, **2007**,  
118, 15.
- 130 B.L. Mojet, J.T. Miller, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **1999**, 186,  
373.
- 131 D.C. Koningsberger, J. de Graaf, B.L. Mojet, D.E. Ramaker, J.T. Miller, *Appl.*  
*Catal. A*, **2000**, 191, 205.
- 132 D.E. Ramaker, J. de Graaf, J.A.R. van Veen, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **2001**,  
203, 7.
- 133 N. López, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 2355.
- 134 A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- 135 D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker, J. T. Miller, J. de Graaf, B.L. Mojet, *Top.*  
*Catal.*, **2001**, 15, 35.

- 136 M.K. Oudenhuijzen, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **2003**, 219, 134.
- 137 K. Foger, J. R. Anderson, *J. Catal.*, **1978**, 54, 318.
- 138 J. Hájek, N. Kumar, D. Francová, I. Paseka, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. Tech.*, **2004**, 27, 1290.
- 139 P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Appl. Catal. A*, **2005**, 292, 1.
- 140 A. M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **2004**, 264, 43.
- 141 D. Poondi, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **1996**, 161(2), 742.
- 142 S. D. Lin, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **1993**, 143(2), 563.
- 143 V.N. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M.-M. Pohl, U. Bentrup, A. Martin, *J. Catal.*, **2007**, 246, 399.
- 144 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, **1997**, 150, 165.
- 145 Y. Xu, J. Greenley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(37), 12823.
- 146 S. R. Seyedmonir, D. E. Strohmayer, G. L. Geffroy, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **1984**, 87, 424.
- 147 C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl, G. Ertl, *Zeit. Phys. Chem.*, **1991**, 174, 11.
- 148 A. Auroux, P. C. Gravelle, *Thermochim. Acta*, **1981**, 47, 332.
- 149 G. R. Meima, R. J. Vis, M. G. J. van Leur, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; **1989**, 85(2), 259.
- 150 G. R. Meima, L. M. Knijff, R. J. Vis, A. J. van Dillen, F. R. van Buren, J. W. Geus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85(2), 279.
- 151 Z. Qu, M. Cheng, C. Shi, X. Bao, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 239, 22.
- 152 A. B. Mohammad, I. V. Yudanov, K. H. Lim, K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(5), 1628.
- 153 G. W. Busser, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Cat. Lett.*, **2002**, 79(1-4), 49.
- 154 S. Kagawa, M. Iwamoto, S. Morita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 143.
- 155 S. R. Seyedmonir, D. E. Strohmayer, G. J. Guskey, G. L. Geoffroy, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **1985**, 93, 288.
- 156 G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 214, 36.

- 157 C. T. Campbell, *Surf. Sci.*, **1985**, *157*, 43.
- 158 V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *11*(5), 2169.
- 159 J. J. F. Scholten, J. A. Konvalinka, F. W. Beekman, *J. Catal.*, **1973**, *28*, 209.
- 160 Y. L. Sandler, S. Z. Beer, D. D. Durigon, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*(12), 3881.
- 161 Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, X. Bao, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 15842.
- 162 X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 2249.
- 163 Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, X. Bao, *J. Catal.*, **2005**, *229*, 446.
- 164 Y. Nagase, T. Takahashi, K. Hirabayashi, *Ibaraki Daigaku Kogakubu Shuko*, **1992**, *40*, 221.
- 165 Y. Nagase, *Ibaraki Daigaku Kogakubu Shuko*, **1991**, *39*, 165.
- 166 M. Bonifer, Diplomarbeit, *Technische Universität Darmstadt*, **2003**.
- 167 M. Lucas, P. Claus, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1995**, *67*(6), 773.
- 168 J. K. Plischke, M. A. Vannice, *Appl. Catal.*, **1988**, *42*, 255.
- 169 M. Bron, Habilitationsschrift, *Technische Universität Darmstadt*, **2009**.
- 170 J. M. Montejano-Carrizales, F. Anguilera-Granja, J. L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.*, **1997**, *8*, 269.
- 171 G. Szöllösi, B. Török, L. Baranyi, M. Bartók, *J. Catal.*, **1998**, *179*, 619.
- 172 I. Kun, G. Szöllösi, M. Bartók, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *169*, 235.
- 173 H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catal. Today*, **1999**, *50*, 63.
- 174 W. Reschetilowski, K.-P. Wendlandt, *Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna-Merseburg*, **1989**, *31*, 186.
- 175 W. Reschetilowski, *Dissertation B*, TH „Carl Schorlemmer” Leuna-Merseburg, Merseburg, **1986**.
- 176 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533.
- 177 A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzlmann, R. Schlögl, *J. Catal.*, **1999**, *182*(2), 417.
- 178 C. Backx, C. P. M. DeGroot, P. Biloen, *Surf. Sci.*, **1981**, *104*, 300.
- 179 W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Walter de Gruyter, **1986**, S. 395.
- 180 R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today*, **2005**, *107-108*, 768.
- 181 C. Rehren, G. Isaac, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.*, **1991**, *11*, 253.
- 182 M. V. Ganduglia-Pirovano, V. Natoli, M. H. Cohen, J. Kudrnovsky, I. Turek, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(12), 8892.



- <sup>183</sup> S. Fujii, N. Osaka, M. Akita, K. Itoh, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6994.
- <sup>184</sup> G. W. Busser, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Cat. Lett.*, **2002**, 79(1-4), 49.
- <sup>185</sup> G. E. Rhead, H. Mykura, *Acta Metallurg.*, **1962**, 10(9), 843.
- <sup>186</sup> X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88(6), 865.
- <sup>187</sup> D. S. Su, T. Jacob, T. H. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1.
- <sup>188</sup> J. Hohmeyer, E. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, B. Steinhauer, C. Volckmar, F. C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, in Vorbereitung.
- <sup>189</sup> C. Mijoule, V. Russier, *Surf. Sci.*, **1991**, 254, 329.

**Claudia Volckmar**

Christian-Stock-Str. 32

64319 Pfungstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Darmstadt, den 02.06.2009

---

Claudia Volckmar

**Claudia Volckmar**

Christian-Stock-Str. 32

64319 Pfungstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 02.06.2009

---

Claudia Volckmar

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

|              |   |
|--------------|---|
| Name         | Claudia Volckmar                            |
| wohnhaft in  | Christian-Stock-Str. 32<br>64319 Pfungstadt |
| Geburtsdatum | 29.03.1980                                  |
| Geburtsort   | Marburg                                     |

## Schul Ausbildung:

|             |   |
|-------------|---|
| 1986 - 1999 | Europaschule Gladenbach<br>mit Abschluss Abitur |
|-------------|---|

## Hochschulausbildung:

|                        |   |
|------------------------|---|
| Okt. 1999 – Sept. 2004 | Studium der Chemie an der Technischen Universität<br>Darmstadt  |
| März 2002              | Diplom-Vorprüfung   |
| Sept. 2004             | Diplom-Hauptprüfung   |
| Okt. 2004 – April 2005 | Diplomarbeit bei der Firma Symyx Technologies, Inc. in<br>Santa Clara, Kalifornien, USA:<br>Thema: „ <i>Demonstration of the Polymerization of<br/>Olefins with conventional catalysts by High Throughput<br/>Screening</i> ” |
| April 2005             | Studienabschluss an der TU Darmstadt als Diplom-<br>Ingenieurin der Chemie  |

Sept. 2005 – Dez. 2008

Promotion an der TU-Darmstadt

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekular  
Chemie - Technische Chemie II - Arbeitskreis von Prof.  
Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Thema: „*Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren:  
Einfluss des Trägermaterials und der Katalysatorvor-  
behandlung auf die Aktivität und Selektivität*“

Darmstadt, den 02.06.2009

---

Claudia Volckmar